

Substituenteneffekt auf die Öffnung des Cyclopropanrings
- Nitril- und Estergruppe -

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Michael Georg Stenger
aus Stennweiler

Bochum 1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Substituenteneffekt auf die Öffnung des Cyclopropanrings
- Nitril- und Estergruppe -

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Michael Georg Stenger
aus Stennweiler

Bochum 1987

Referent:

Prof. Dr. W.R. Roth

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der Disputation:

23. Oktober 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1982 bis Juni 1987 am Institut für organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W.R. Roth, danke ich für das Thema dieser Arbeit und für die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

"Wir ergreifen keine Idee, sondern die Idee ergreift uns
und knechtet uns in die Arena hinein, daß wir,
wie gezwungene Gladiatoren, für sie kämpfen."

H. Heine

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Synthese der Substrate:	4
2.1	2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester	4
2.2	3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester	4
2.3	2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester	5
2.4	3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester	6
2.5	1-Cyano-2-vinylcyclopropan	7
2.6	1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan	8
2.7	3,3-Dicyano-cis-1,4-hexadien	11
3.	Thermolysen von:	15
3.1	2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester	15
3.2	3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester	16
3.3	2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester	17
3.4	3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester	18
3.5	1-Cyano-2-vinylcyclopropan	19
3.6	1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan	19
4.	Hydrierungen von:	20
4.1	2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester	20
4.2	3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester	20
4.3	2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester	21
4.4	3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester	22
4.5	1-Cyano-2-methylcyclopropan	23
4.6	1-Cyano-2-methyl-3-vinylcyclopropan	24

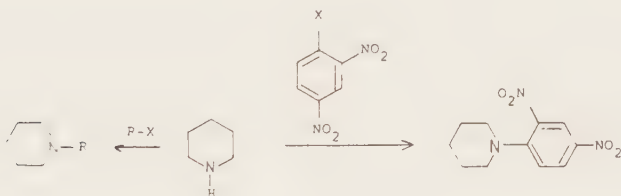
5	Kinetische Messungen	26
5.1.	Kinetik der Thermolyse von 3-Methyl-2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester und cis-1,4-Hexadien-3,3-dicarbonsäuredimethylester	26
5.2.	Kinetik der Thermolyse von 2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester	34
5.3.	Kinetik der Thermolyse von 3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester	36
5.4.	Kinetik der Thermolyse von 3,3-Dicyano-cis-1,4-hexadien (29) und 1,1-Dicyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan	39
5.5.	Kinetik der Thermolyse von 1-Cyano-2-vinylcyclopropan	42
5.6.	Kinetik der Thermolyse von 1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan	45
5.7.	Kinetik der Thermolyse von 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester	49
6.	Hydrierwärmen	53
7.	Diskussion	59
8.	Zusammenfassung	74
9.	Beschreibung der Versuche	75
10.	Literaturverzeichnis	182

1. Einleitung

Die Analyse von Substituenteneffekten stellt eine häufig verwendete Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen dar.

Repräsentativ sei die Untersuchung von Bunnett¹⁾ über den Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution genannt.

Die Reaktion von Piperidin mit 1-substituierten 2,4-Dinitrobenzolderivaten wurde mit der der entsprechenden Alkylverbindungen verglichen. Der unterschiedliche Substituenteneinfluß machte deutlich, daß die Reaktionen verschiedenen Mechanismen folgen.



Ziel solcher Untersuchungen ist es, durch eine geringfügige Veränderung des Ausgangsmaterials den auftretenden Substituenteneffekt als Sonde für eine Veränderung im Übergangszustand zu nutzen²⁾.

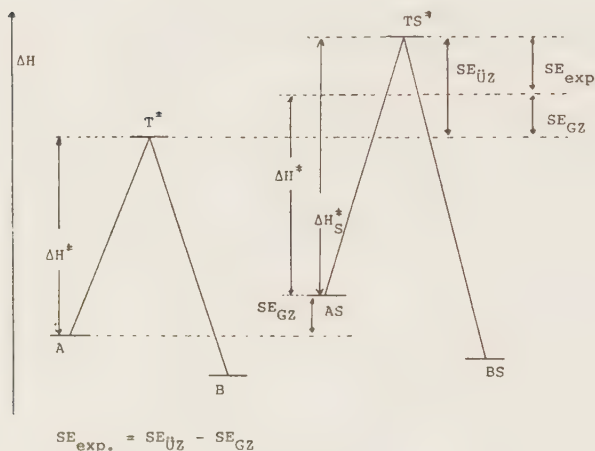
Hierbei beschränken sich die Untersuchungen im allgemeinen auf den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Substrate.

Es wird dabei unterstellt, daß der Substituent keinen Einfluß auf den Grundzustand ausübt. Diese Annahme ist jedoch keineswegs immer gegeben, und eine genaue Analyse verlangt die Separierung der Grund- und Übergangszustandseffekte.

Der genaue Zusammenhang zwischen Grundzustands (SE_{GZ})-, Übergangszustands ($SE_{ÜZ}$)- und experimentellem Substituenteneffekt (SE_{exp}) ist in Abbildung 1 dargestellt.



Abbildung 1: Schematisches Enthalpieprofil der Reaktionen
 $A \rightarrow B$ und $AS \rightarrow BS$



Eine genaue Analyse des Substituenteneffekts erfordert also die getrennte Erfassung der Grund- und Übergangszustandseffekte des Substituenten.

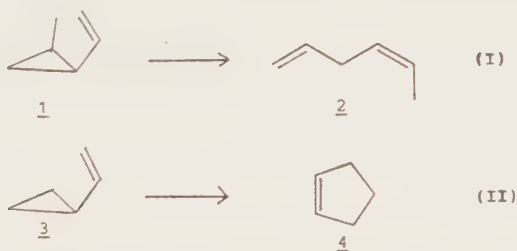
In der vorliegenden Arbeit soll eine solche Analyse für die Nitril- und Estergruppen auf die Ringöffnung des Dreirings vorgenommen werden.

Beide Substituenten sind typische Elektronenakzeptoren und sollten dadurch geeignet sein, die Hoffmann - Günther³⁾ Hypothese der Beeinflussung des Dreirings durch Substituenten zu überprüfen. Auf Grund von MO-Überlegungen kamen diese Autoren zu dem Ergebnis, daß π -Akzeptoren (-CN, -CHO, -COOR) eine Verkürzung der dem Substituenten gegenüberliegenden Bindung am Dreiring hervorrufen und damit eine Stabilisierung des Systems bedingen, während π -Donatoren (-F, -NH₂, -OH) eine Aufweitung dieser Bindung und damit eine Destabilisierung des Cyclopropanrings verursachen.

Diese Arbeit versteht sich somit als Ergänzung zu der von Hoffmann⁴⁾ durchgeführten Analyse von Reaktionen fluorsubstituierter Cyclopropane, wobei Fluor als Beispiel eines Elektronen-Donatorsubstituenten fungierte.

Entsprechend der von Hoffmann durchgeführten Untersuchung sollen auch in der vorliegenden Arbeit zwei Typen von Ringöffnungsreaktionen untersucht werden.

Als Beispiel einer konzertierten Reaktion soll einmal die Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebung⁵⁾(I) und als Vertreter einer zweistufigen Reaktion zum anderen die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung⁶⁾(II) dienen.



Für beide Reaktionstypen liegen eingehende Untersuchungen zum Mechanismus vor, und man kann davon ausgehen, daß es sich um repräsentative Beispiele der beiden Reaktionstypen handelt.

Beide Systeme bieten darüber hinaus die Voraussetzung, daß auch der Grundzustandseffekt der Substituenten bestimmt werden kann. Vinylcyclopropan-Systeme sind einer hydrierenden Ringöffnung⁷⁾ zugänglich und ermöglichen es somit, durch Bestimmung der Hydrierwärme die Bildungsenthalpie der Substrate zu ermitteln.

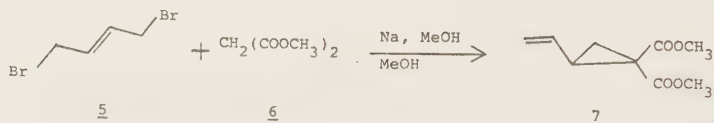
2 Synthese der Substrate

2.1 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (7)

Die Darstellung von 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (7) ist in der Literatur mehrfach beschrieben⁸⁾.

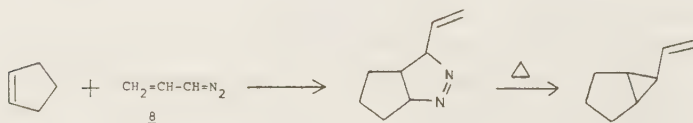
Der Vorschrift von Murdock und Kierstead folgend wurde 7 durch Umsetzung von trans-1,4-Dibrombuten-(2) mit Malonsäuredimethylester in 88%iger Ausbeute erhalten.

Schema 1: Synthese von 7



2.2 3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (12)

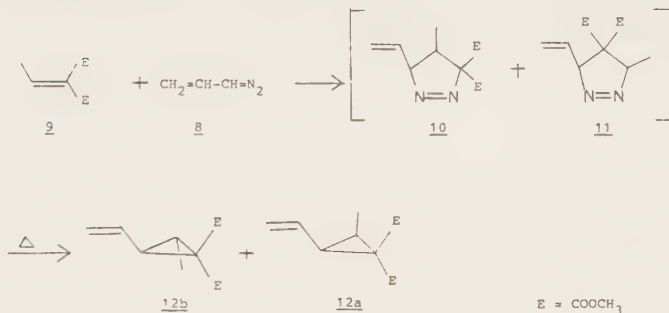
Wie Schneider und Erben⁹⁾ zeigten, kann eine Vinylcyclopropaneinheit auch durch 1,3-dipolare Addition von 3-Diazo-1-propen (8) an Olefine und anschließender Abspaltung von Stickstoff aus der Pyrazolinzwischenstufe aufgebaut werden.



Ersetzt man in diesem Reaktionsschema Cyclopenten durch 1,1-Dicarbonsäuredimethylester-1-propen (9), so sollte die thermische Zersetzung der

Pyrazoline 10 und 11 es ermöglichen, die bisher noch nicht beschriebenen Vinylcyclopropane 12a und 12b zu synthetisieren.

Schema 2: Synthese von 12



Setzt man 1,1-Dicarbonsäuredimethylester-1-propen (9)¹⁰⁾ mit Vinyl diazomethan¹¹⁾ um, so erhält man nach destillativer Aufarbeitung ein farbloses Öl, das laut GC-Analyse aus zwei Komponenten (66:34) besteht. Wie die spektroskopischen Daten (s. Abb. 2, 3 exp. Teil) der getrennten Verbindungen zeigen, handelt es sich um die Cyclopropanderivate trans-3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure (12b)- und cis-3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (12a). Die Strukturzuordnung erfolgte durch Doppelresonanzexperimente, wobei in Übereinstimmung mit Literaturdaten¹²⁾ die kleinere vicinale Kopplung der Cyclopropanprotonen ($^3J_{3,2} = 7.7 \text{ Hz}$) der trans-Verbindung 12b (66%) und die größere ($^3J_{3,2} = 9.3 \text{ Hz}$) dem cis-Isomeren 12a (34%) zugeordnet wurde.

2.3 2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (15)

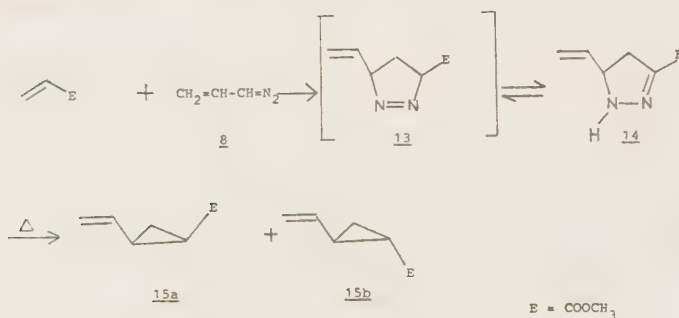
Die Darstellung von 2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von Oda¹³⁾.

Die Umsetzung von Vinyl diazomethan mit einem großen Überschuß an Methylacrylat lieferte ein intensiv orange gefärbtes Öl. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß es sich hierbei nicht um das erwartete Pyrazolin 13, sondern

um das hierzu tautomere Δ^2 -Pyrazolin 14 handelte.

Thermolysierte¹⁴⁾ man 14 bei 140°C in Lösung, so isoliert man ein Gemisch aus zwei Komponenten. Die spektroskopischen Daten der gaschromatographisch getrennten Verbindungen stimmten mit denen in der Literatur¹⁵⁾ beschriebenen cis- und trans-2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylestern (15a,15b) überein.

Schema 3: Synthese von 15



2.4 3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (16)

Die Darstellung von 3-Methyl-2-vinyl-1-carbonsäuremethylester ist in der Literatur¹⁶⁾ beschrieben. In Analogie zu 15 wurde Crotonsäuremethylester mit Vinyl diazomethan umgesetzt.

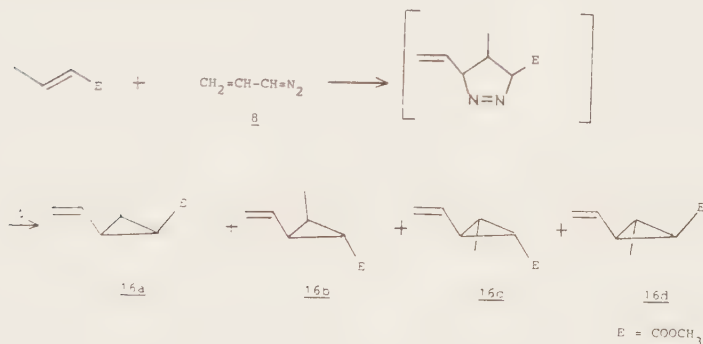
Erhalten wurde ein zähflüssiges gelbes Öl, das neben geringen Verunreinigungen an Methylcrotonat aus drei Komponenten bestand. Versuche, das Reaktionsgemisch chromatographisch zu trennen, scheiterten. Das Gemisch wurde daher bei 150°C thermolysiert, wobei vier Verbindungen (16a-12%, 16b-20%, 16c-12%, 16d-56%) erhalten wurden. Während 16a und 16b ohne Schwierigkeiten gaschromatographisch abgetrennt werden konnten, gelang eine Trennung von 16c und 16d nur in spektroskopischen Mengen.

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten mit Literaturangaben^{16),17)}

zeigte, daß es sich hierbei um die erwarteten stereoisomeren 3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester handelte.

Aufgrund der ^1H -NMR-Spektren (s. Abb. 4-7 exp. Teil) und anhand von Doppelresonanzexperimenten konnte den getrennten Verbindungen (16a, 16b, 16c, 16d) die in Schema 4 aufgeführten Strukturen zugeordnet werden.

Schema 4: Synthese von 16



2.5 1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19)

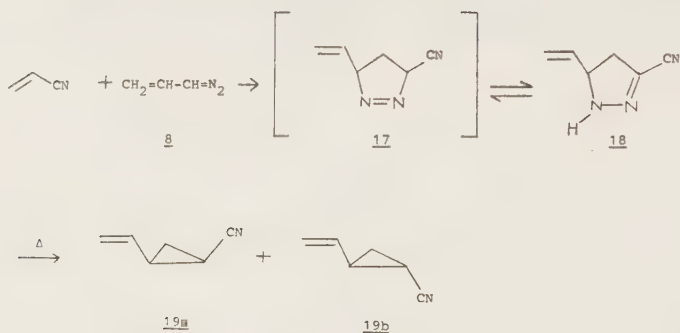
Zur Darstellung der 1-Cyano-2-vinylcyclopropane (19a,19b) wurde nach einer Vorschrift von Deskotes und Robbe¹⁸⁾ Acrylnitril mit 3-Diazo-1-propen (8) umgesetzt.

Nach vollständiger Abreaktion der Diazaverbindung erhielt man ein hellgelbes Öl, dessen ^1H -NMR-Spektrum zeigte, daß es sich hierbei um das Δ^2 -Pyrazolin 18 handelte.

Anschließende Thermolyse des Pyrazolins (18) ergab ein Gemisch, bestehend aus zwei Komponenten im Verhältnis 1:1. Die gaschromatographisch getrennten Verbindungen konnten anhand von Literaturangaben¹⁸⁾ als trans-

1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19b) und cis-1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19a) identifiziert werden.

Schema 5: Synthese von 19



2.6 1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan (22)

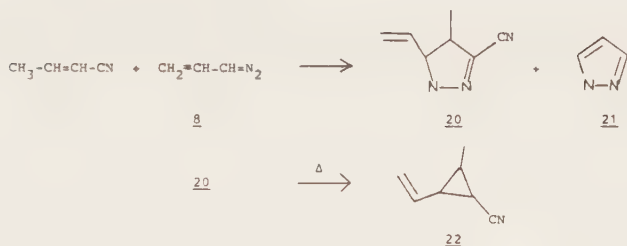
In Analogie zu der Synthese von 19b bzw. 19a sollten die 3-Methyl-Iso-meren durch Umsetzung von Crotonsäurenitril mit Vinyl diazomethan zugänglich sein. Die Reaktion ergab ein zähflüssiges Öl, das aus zwei Komponenten bestand (85:15). Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das Hauptprodukt anhand seiner spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) als das Δ^2 -Pyrazolin 20 und das Nebenprodukt als Pyrazol (21)¹²⁾ identifiziert werden.

Die Thermolyse von abgetrenntem 20 lieferte eine farblose Flüssigkeit, die laut GC-Analyse aus vier Produkten (38%-22a, 11%-22b, 31%-22c, 20%-22d) bestand. Trotz eingehender Bemühungen konnte das Produktgemisch durch präparative Gaschromatographie nur in drei Fraktionen (22a:22b+22d:22c) getrennt werden.

Die Spektren der einzelnen Fraktionen machen deutlich, daß es sich

hierbei um die erwarteten stereoisomeren 1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropane handelt.

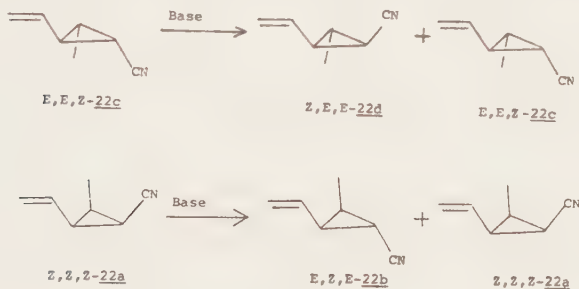
Schema 6: Synthese von 22



Anhand der ^1H -NMR-Spektren (s. Abb. 8, 9 exp. Teil) konnte 22c die Struktur des E,E,Z- und 22a die des Z,Z,Z-1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan zugeordnet werden (s. Schema 7).

Aufgrund der Stereochemie der charakterisierten Vinylcyclopropanderivate (22c, 22a) sollten die noch möglichen Z,E,E- und E,Z,E-Isomeren durch Isomerisierung der Cyan-Funktion am Dreiring zugänglich sein.

Schema 7: Isomerisierung von 22c und 22a



Die Umsetzung von 22a sowie 22c mit Kalium-tert.-butanolat lieferte je

nach eingesetztem Substrat ein Gemisch mit der Zusammensetzung 22a+22b oder 22c+22d (s. o.). Da diese Gemische jeweils nur eine der nicht zu trennenden Komponenten der 22d+22b-Fraktion beinhalten, konnten 22d sowie 22b gaschromatographisch abgetrennt werden.

Aufgrund der ^1H -NMR-Spektren (s. Abb. 10, 11 exp. Teil) und durch Vergleich dieser mit denen der analogen Methylester (16d, 16b) wurde 22d die Struktur des Z,E,E- und 22b die des E,Z,E-Isomeren zugeordnet.

2.7 Synthese von 3,3-Dicyano-cis-1,4-hexadien (29)

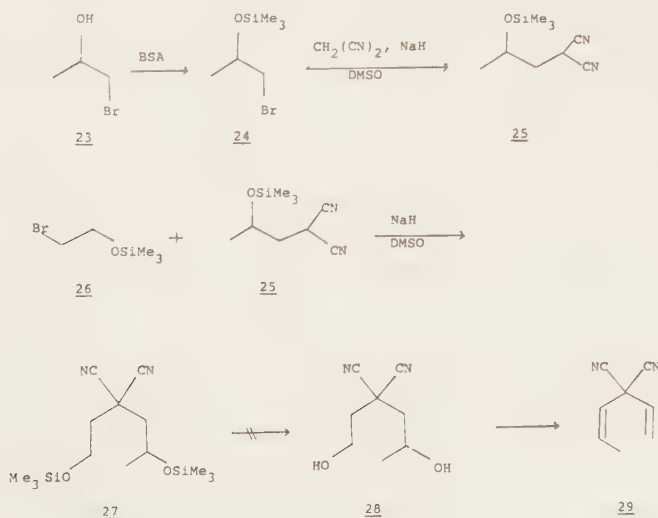
Die in der vorausgehenden Diplomarbeit¹⁹⁾ durchgeführte Untersuchung der Thermolyse von cis-1,1-Dicyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan hatte gezeigt, daß als Hauptprodukt 1,1-Dicyano-2-methyl-3-cyclopenten gebildet wird. Ein weiteres, zu maximal 1,9% gebildetes Produkt, konnte jedoch damals nicht identifiziert werden.

In Analogie zu anderen Vinylcyclopropan-Umlagerungen wurde nahegelegt, daß es sich bei obiger Verbindung um 3,3-Dicyano-cis-1,4-hexadien (29) handelt. Aus diesem Grunde wurde die Substanz auf unabhängigem Wege synthetisiert.

Als potentieller Vorläufer für das in der Literatur noch nicht beschriebene 3,3-Dicyano-cis-1,4-hexadien (29) erschien die Darstellung des Diols 28 als geeignet (s. Schema 8).

Durch doppelte Eliminierung von Wasser oder nach Modifizierung der Alkoholfunktion sollte durch Abspaltung geeigneter Abgangsgruppen die Darstellung der gewünschten Titelverbindung möglich sein.

Schema 8: Synthesekonzept zur Darstellung von 29



1-Brom-2-Propanol (23) wurde nach einer Vorschrift von Stewart und Werf²⁰⁾ durch Addition von Bromwasserstoff an Propylenoxid erhalten. Die Umsetzung von 23 mit N,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamid lieferte den Trimethylsilylether 24, der durch anschließende Substitution des Bromids durch Malonsäuredinitril in 25 überführt werden konnte. Die Einführung der noch fehlenden C2-Einheit erfolgte durch Reaktion mit 1-Bromethyl-trimethylsilylether (26), wobei der Disilylether 27 gebildet wurde.

Tabelle 1: Variation der Desilylierungsbedingungen

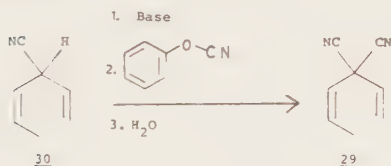
Reagenz	LM	Temperatur	Reaktions-		
			Zeit	<u>27</u>	(CH ₃) ₃ SiOH
NH ₄ F	H ₂ O	25°C	30 min	30 %	xx
NH ₄ F	MeOH	25°C	30 min		xx
NH ₄ F	MeOH	-40°C	60 min		xx
NH ₄ F/HCl	H ₂ O	25°C	20 min		xx
TBAF	MeOH	25°C	20 min		xx
TBAF	THF	25°C	20 min		xx
NaF	MeOH	25°C	25 min		xx
NaF	THF	25°C	20 min		xx
NaF/15K5	MeOH	25°C	20 min		xx
NaF/15K5	THF	25°C	15 min		xx
NH ₄ F/15K5	THF	25°C	20 min		xx
5%-HCl		25°C	25 min	100 %	
5%-HCl		25°C	2 h	100 %	
5%-HCl		50°C	25 min	100 %	
5%-HCl		50°C	2 h	100 %	
5%-HCl	MeOH	25°C	30 min	100 %	
5%-HCl	MeOH	50°C	2 h	100 %	

15K5 = 15-Krone-5-Ether

Wie Tabelle 1 zeigt, gelang es jedoch nicht, die Schutzgruppen abzuspal-

ten. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen²¹⁾ wurde entweder die Ausgangsverbindung unverändert zurückgewonnen oder, wenn es zur Abspaltung von Trimethylsilanol kam, wurden nur polymere Produkte erhalten, deren IR-Spektren C=O und N-H Banden aufwiesen.

Schema 9: Synthese von 29



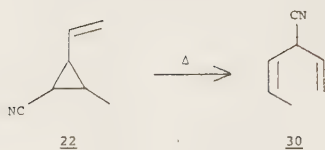
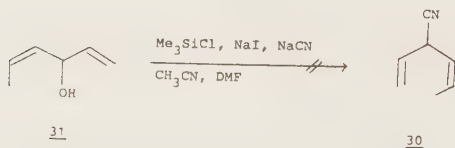
Eine erfolgreiche Synthese von 29 gelang schließlich durch Umsetzung von 3-Cyano-cis-1,4-Hexadien (30) mit Phenylcyanat²²⁾ unter basischen Bedingungen. Wie Tabelle 2 verdeutlicht, gelang die Darstellung auch dann nur unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen und mit mäßigen Ausbeuten.

Tabelle 2: Variation der Reaktionsbedingungen

Base		Lösungsmittel	Phenylcyanat	Hydrolyse	%-29
NaH,	25°C	THF	25°C	25°C	0
60 min			5 min		
NaH,	0°C	THF	0°C	0°C	0
60 min			5 min		
BuLi,	25°C	THF	25°C	25°C	0
15 min			15 min		
BuLi,	0°C	THF	0°C	0°C	0
15 min			15 min		
BuLi,	-78°C	THF	-78°C	25°C	0
15 min			15 min		
BuLi,	-78°C	THF	-78°C	-78°C	0
2 min			15 min		
BuLi,	-78°C	THF	-78°C	-78°C	15
2 min			1 min		

Versuche, das benötigte 3-Cyano-cis-1,4-hexadien (30) aus dem entsprechenden Alkohol²³⁾ (31) zu generieren, führten nicht zum Erfolg. Wie in Kapitel 3.6 noch beschrieben wird, wurde die Substanz durch Thermolyse von 1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan (22) gewonnen.

Schema 10: Synthese von 30



3. Thermolysen

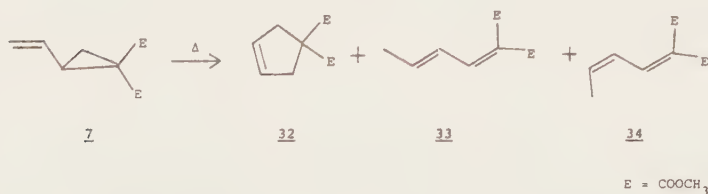
3.1 Thermolyse von 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (7)

Die Strömungsthermolyse (600°C, 10^{-2} Torr) von 7 führte zu einem Gemisch, bestehend aus drei Produkten (82%-32, 3%-34, 15%-33).

Während das Hauptprodukt gaschromatographisch abgetrennt und als das erwartete 3-Cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester²⁴) (7) identifiziert werden konnte, gelang die präparative Trennung der Komponenten 33 und 34 nicht.

Aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums konnte der höheranteiligen Komponente des Gemisches die Struktur des in der Literatur beschriebenen trans-1,3-Pentadien-1,1-dicarbonsäuredimethylesters (33, $^3J_{3,4}=15\text{ Hz}$)²⁵) zugeordnet werden.

Für beide Verbindungen (33,34) wurden durch GC-MS-Kopplung ein vergleichbares Fragmentierungsschema (u.a. M^+-CH_3 , M^+-OCH_3 , $\text{M}^+-\text{COOCH}_3$) und identische Molekülionen ($m/e=184$) bestimmt. Da das IR-Spektrum des Gemisches von 33 und 34 eine Adsorptionsbande für eine cis-substituierte Doppelbindung ($\nu=750\text{ cm}^{-1}$) aufweist, und die Retentionszeiten beider Verbindungen sich nur geringfügig unterscheiden, wurde 34 die Struktur des cis-1,3-Pentadien-1,1-dicarbonsäuredimethylesters zugeordnet.

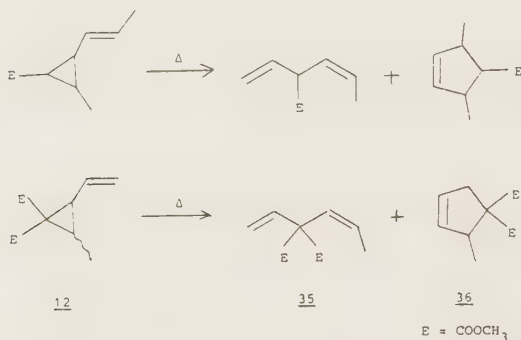


3.2 Thermolyse von

3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (12)

Analog zu der von Mazzocchi und Tamburin²⁶⁾ beschriebenen thermischen Umlagerung des in Schema 11 aufgeführten 2-Methyl-3-propenylcyclopropan-1-carbonsäuremethylesters, sollte die Thermolyse von 12a und 12b zum Hexadiendiester 35 und zum Cyclopentenderivat 36 führen.

Schema 11:



Die thermische Umlagerung der Vinylcyclopropanderivate 12a sowie 12b wurde in Lösung durchgeführt. Hierbei bildeten sich unter den in Tabelle 3 aufgeführten Bedingungen jeweils vier Produkte, von denen 12a und 12b durch Vergleich mit authentischem Material als die Ausgangssubstrate identifiziert wurden.

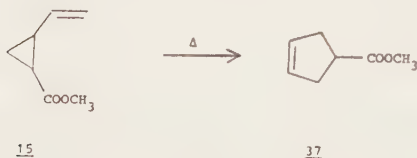
Wie die Versuche f) und g) zeigen, ist 36 unter den Thermolysebedingungen stabil, während sich 35 in ein Gemisch, bestehend aus 12b, 12a und 36, umlagert. Nach gaschromatographischer Trennung des Thermolysegemisches, konnte anhand der spektroskopischen Daten 35 als cis-1,4-Hexadien-1,1-dicarbonsäuredimethylester ($^3J_{4,5}=11.5$ Hz, $\nu=730$ cm⁻¹) und 36 als 2-Methyl-3-Cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester identifiziert werden.

Tabelle 3: Thermolyse von 12b und 12a in Benzol

Versuch	Substrat	%- <u>12b</u>	%- <u>12a</u>	%- <u>35</u>	%- <u>36</u>	Bedingungen
a)	<u>12a</u>	44.5	14.3	40.4	0.8	4h, 250°C
b)	<u>12b</u>	80.0	7.8	11.3	0.9	4h, 250°C
c)	<u>12a</u>	50.7	12.5	34.0	2.8	7h, 250°C
d)	<u>12b</u>	68.3	9.9	19.8	2.0	7h, 250°C
e)	<u>12b+12a</u>	16.8	4.5	13.4	65.4	10h, 300°C
f)	<u>35</u>	28.3	15.2	55.3	1.2	4h, 250°C
g)	<u>36</u>	0.0	0.0	0.0	100.0	4h, 250°C

3.3 Thermolyse von 2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (15)

Bei der Flow-Thermolyse (600°C, 10⁻² Torr) der Cyclopropanderivate 15a und 15b bildete sich ein neues Produkt, das aufgrund seiner Spektren¹³⁾²⁴⁾ als 3-Cyclopenten-1-carbonsäuremethylester (37) identifiziert werden konnte.



3.4 Thermolyse von

3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (16)

Die Thermolysen der Cyclopropanderivate 16a, 16b sowie 16c und 16d wurden in Lösung und in der Gasphase (Flow) durchgeführt (s. Tabelle 4). Von den jeweils gebildeten sechs Produkten konnten 16a, 16b, 16c und 16d durch GC-Vergleich als die geometrischen Isomere des Substrats identifiziert werden.

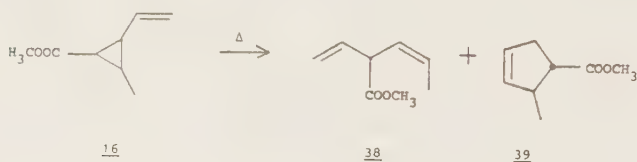


Tabelle 4: Thermolyse von

3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester

Substrat	%- <u>16a</u>	%- <u>16b</u>	%- <u>16c</u>	%- <u>16d</u>	%- <u>38</u>	%- <u>39</u>	Bedingungen
<u>16a</u>	4.1	2.3	2.4	3.2	85.4	2.6	Benzol, 260°C, 4h
<u>16b</u>	1.5	4.3	0.5	1.2	91.3	1.2	Benzol, 260°C, 4h
<u>16c+16d</u> (1:4)	0.5	1.2	24.6	47.6	22.4	3.7	Benzol, 260°C, 4h
<u>16a</u> bis <u>16d</u>	2.2	2.1	4.9	8.2	56.0	26.6	Flow, 620°C

Die Thermolyseprodukte 38 sowie 39 wurden nach gaschromatographischer Trennung anhand der Spektren als cis-1,4-Hexadien-3-carbonsäuremethylester (38)¹⁷⁾ und als trans-2-Methyl-3-cyclopenten-1-carbonsäuremethylester (39)²⁷⁾ identifiziert.

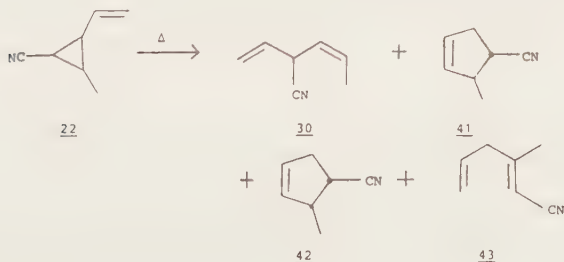
3.5 Thermolyse von 1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19)

Thermolysierte man ein Gemisch bestehend aus cis- und trans-1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19b, 19a) im Strömungssystem (640°C), so erhielt man neben 4% Startmaterial nur eine Verbindung, die aufgrund ihrer Spektren als 4-Cyanocyclopenten (40) identifiziert¹⁸⁾ wurde.



3.6 Thermolyse von 1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan (22)

Die Flowthermolyse eines Gemisches der vier stereoisomeren Cyclopropan-derivate (22a, 22b, 22c, 22d) oder die von isomerenreinem Z,Z,Z-22a führte in beiden Fällen zu einem komplexen Produktgemisch, bestehend aus acht Komponenten. Vier der Verbindungen sind die Stereoisomeren des Substrates (22a, 22b, 22c, 22d). Die restlichen, neu gebildeten Umlagerungsprodukte wurden gaschromatographisch getrennt und anhand der Spektren als 3-Cyano-cis-1,4-Hexadien (30, $^3J_{4,5}=9$ Hz, $\nu=720$ cm⁻¹), cis-, trans-1-Cyano-2-methyl-3-cyclopenten (41, 42) und als 3-Methyl-2,5-Hexadienitril (43) identifiziert.



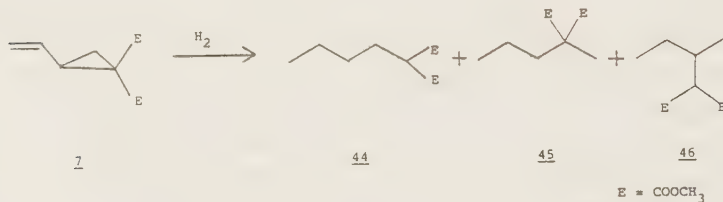
4. Hydrierungen

Die Bestimmung der Grundzustandseffekte sollte durch Hydrierwärmemessungen erfolgen. Hierfür war es erforderlich, orientierende Hydrierungen im Hinblick auf die benötigten Katalysatoren und Lösungsmittel durchzuführen.

4.1 Hydrierung von 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (7)

Im Gegensatz zum Grundkörper wird das Vinylcyclopropan bereits unter Normalbedingungen (25°C, 1 atm) glatt hydrierend geöffnet²⁸⁾.

Für 7 sind hierbei drei Produkte (44, 45, 46)²⁹⁾ möglich, die für Vergleichszwecke durch unabhängige Synthesen dargestellt wurden (Synthese s. exp. Teil).



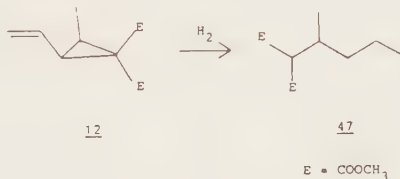
Die Hydrierung von 7 (Pd/C, Ethanol) verlief einheitlich und lieferte ausschließlich Pentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (44).

4.2 Hydrierung von

3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (12)

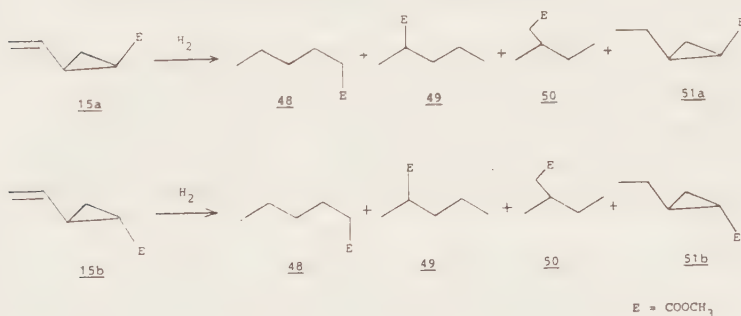
Die Hydrierung (Pd/C, Ethanol) eines cis-, trans-Gemisches der 3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (12b, 12a) verlief unter Öffnung der C¹-C²-Cyclopropanbindung zu nur einem Produkt. Nach gas-

chromatographischer Abtrennung konnte dieses anhand der Spektren und durch Vergleich³⁰⁾ mit unabhängig synthetisiertem Material (Synthese s. exp. Teil) als 2-Methylpentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (47)³¹⁾ identifiziert werden.



4.3 Hydrierung von 2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (15)

Die Hydrierungen (s. Tabelle 5) von 15a sowie 15b führten zu jeweils vier Produkten, die jedoch nicht durch präparative Gaschromatographie getrennt werden konnten.



Durch GC-MS-Kopplung wurden für 48, 49 und 50 die Molmassen $m/e=130$ und für 51a sowie 51b $m/e=128$ ermittelt. Die Hydrierprodukte konnten durch direkten Vergleich mit authentischem Material als Capronsäure- (48)³²⁾, 2-Methyl-Pentansäure- (49)³²⁾, 3-Methyl-Pentansäure- (50)³³⁾ und als cis-

(51a), trans-2-Ethyl-Cyclopropancarbonsäuremethylester (51b)^{13),34)} identifiziert (Synthese s. exp Teil) werden.

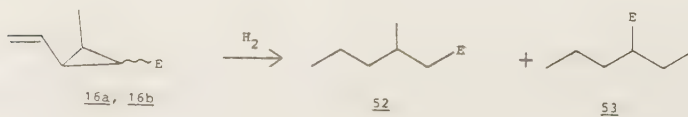
Tabelle 5: Hydrierung von 15a und 15b

Substrat	%-48	%-49	%-50	%-51a	%-51b	Bedingungen
<u>15b</u>	2.5	54.0	3.1	0.0	39.0	Pd/C, 60 mg, Isooktan
<u>15b</u>	5.2	65.4	0.0	0.0	29.2	Pd/C, 82 mg, Isooktan
<u>15b</u>	0.0	8.0	0.0	0.0	92.0	Rh/C, 95 mg, Isooktan
<u>15b</u>	11.8	48.2	0.0	0.0	39.9	Pd/C, 61 mg, EtOH
<u>15b</u>	5.4	55.1	0.0	0.0	39.5	Pd/C, 300 mg, EtOH
<u>15b</u>	5.6	21.7	0.0	0.0	71.6	Rh/C, 63 mg, EtOH
<u>15b</u>	5.2	4.7	0.0	0.0	90.1	Pt/C, 72 mg, EtOH
<u>15a</u>	18.0	42.3	2.5	37.2	0.0	Pd/C, 60 mg, Isooktan
<u>15a</u>	12.0	53.2	1.5	33.3	0.0	Pd/C, 73 mg, EtOH
<u>15a</u>	5.2	2.7	0.0	92.1	0.0	Pt/C, 68 mg, EtOH

4.4 Hydrierung von

3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (16)

Die Hydrierung von 16a sowie 16b über Pd/C in Ethanol führte zu zwei Produkten (52, 53), die mit präparativer Gaschromatographie nicht getrennt werden konnten. Beide Hydrierprodukte wurden durch gaschromatographischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem (s. exp. Teil) 52 und 53 als 3-Methylhexansäure- (52)³⁵⁾ und 2-Ethylpentansäuremethylester (53)³⁶⁾ identifiziert.

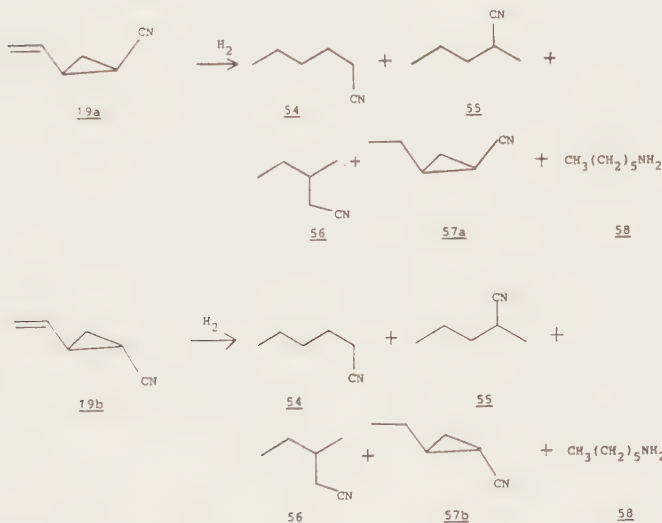


4.5 Hydrierung von 1-Cyano-2-methylcyclopropan (19)

Wie in der Diplomarbeit¹⁹⁾ gezeigt wurde, ist die selektive Hydrierung von Nitril-substituierten Vinylcyclopropanderivaten unter Erhalt der Nitrilgruppe in Ethanol als Lösungsmittel möglich.

Die Hydrierung von 19b sowie 19a (s. Schema 12) lieferte unter den in Tabelle 6 angegebenen Bedingungen bis zu vier Produkte.

Schema 12:



Die Hydrierprodukte wurden entweder durch Vergleich mit authentischem (Synthese s. exp. Teil) Material (54, 55, 56, 58, 57b)³⁷⁾ oder nach gaschromatographischer Abtrennung (57a) anhand der spektroskopischen Eigenschaften¹⁸⁾ identifiziert.

Wie Tabelle 6 zeigt, treten unter den Bedingungen Pd/C und Rh/C Massenverluste auf. Eine mögliche Erklärung bietet die nachgewiesene Bildung von Hexylamin (58). Berücksichtigt man, daß die Reduktion der Nitrilgruppe über die Zwischenstufe eines Imins erfolgt, so kann dies mit schon

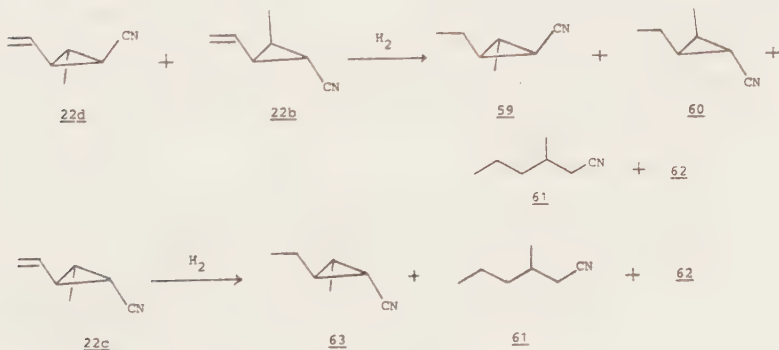
Von den gebildeten Hydrierprodukten wurden 61, 63 und 59+60 durch präparative Gaschromatographie isoliert. 61 konnte anhand seiner Spektren und durch unabhängige Synthese (s. exp. Teil) als 3-Methylhexannitril³⁹⁾ identifiziert werden. Für 63 sowie 59+60 wurden massenspektroskopisch Molmassen von $m/e = 109$ bestimmt. Da die ^1H -NMR- und IR-Spektren dieser Verbindungen keine Signale für eine C=C-Doppelbindung aufweisen, wurden 59, 60 und 63 die im Schema 14 aufgeführten Strukturen der geometrischen Isomeren des 1-Cyano-3-methyl-2-ethylcyclopropane zugeordnet.

Tabelle 7 : Hydrierung von 22

Substrat	%- <u>61</u>	%- <u>59</u>	%- <u>60</u>	%- <u>63</u>	%- <u>62</u>	Bedingungen
<u>22d+22b</u>	2.5	67.3	28.7	0.0	1.5	Pt/C, 35 mg, EtOH
<u>22d+22b</u>	59.8	22.2	14.2	0.0	3.2	Pd/BaSO ₄ , 31 mg, EtOH
<u>22c</u>	1.9	0.0	0.0	97.3	0.8	Pt/C, 61 mg, EtOH
<u>22c</u>	53.3	0.0	0.0	44.5	2.2	Pd/BaSO ₄ , 33 mg, EtOH

Eine Isolierung und Identifizierung von 62 gelang nicht. Da 62 ausgehend von verschiedenen Substraten gebildet wird, könnte es sich hierbei in Analogie zur Hydrierung von 19b bzw. 19a um ein gesättigtes Nitril handeln (2- oder 3-Ethylpentannitril).

Schema 14:



5 Kinetische Messungen

Alle kinetischen Messungen wurden in der Gasphase nach der in der Literatur⁴⁰⁾ beschriebenen Verfahrensweise durchgeführt.

Bei jeder Temperatur wurden 250 µl einer ca. 5 %igen Lösung der zu thermolysierenden Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel, das noch etwa 4 % eines Standards enthielt, in das evakuierte und thermostatisierte System (20l-Pyrex-Kolben) eingegeben. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch direkten Vergleich mit authentischem Material.

5.1. Kinetik der Thermolyse von

3-Methyl-2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (12)
sowie cis-1,4-Hexadien-3,3-dicarbonsäuredimethylester (35)

Die Kinetik der Thermolyse von cis (12a)- sowie trans-3-Methyl-2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (12b) und cis-1,4-Hexadien-3,3-dicarbonsäuredimethylester (35) wurde im Temperaturbereich von 225° bis 325°C mit Isooktan als Stoßpartner und Tetralin als internem Standard verfolgt, wobei neben der wechselseitigen Umlagerung der drei Substrate die irreversible Bildung von 2-Methyl-3-cyclopenten-1,1-dicarbonsäuredimethylester (36) beobachtet wurde.

Die Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch (prozentuale Produktzusammensetzung sowie ein repräsentatives Gaschromatogramm s. exp. Teil, Kap. 9.4.3).

In Analogie zum Grundkörper⁵⁾ liegt es nahe, die Isomerisierung durch die im Reaktionsschema 1 dargestellten Prozesse zu beschreiben. Die Überprüfung dieser Annahme sowie die Bestimmung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten erfolgte durch Simulation, wobei für die Optimierung ein Simplex-Verfahren⁴¹⁾ benutzt wurde.

Die Güte der Anpassung ist exemplarisch in Tabelle 8 für die Thermolyse von 12a bei 275.8°C dargestellt, wobei die Standardabweichung (s) von experimentellen und berechneten Konzentrationen mit 0.072% im Bereich der analytischen Genauigkeit (0.2%) liegt.

Reaktionsschema 1:

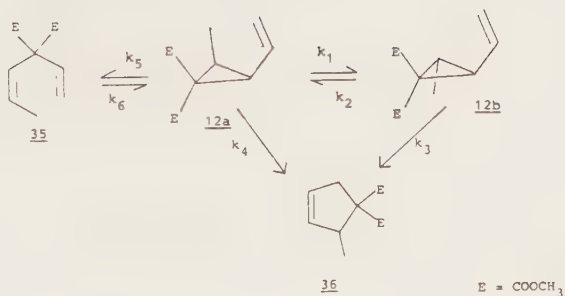


Tabelle 8: Thermolyse von 12a bei 275.8°C

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
$k \text{ (1/s)}$	$.5142 \times 10^{-3}$	$.1135 \times 10^{-3}$	$.7907 \times 10^{-5}$	$.4619 \times 10^{-5}$	$.6318 \times 10^{-3}$	$.2010 \times 10^{-3}$

Nr.	Zeit (s)		%- <u>12a</u>	%- <u>12b</u>	%- <u>36</u>	%- <u>35</u>	%-Summe
1	100	Start	85.87	8.44	0.14	5.55	100.00
2	600	Exp.:	50.55	24.38	0.33	24.74	100.00
		Ber.:	50.40	24.41	0.36	24.83	100.00
3	1100	Exp.:	31.87	33.01	0.56	34.56	100.00
		Ber.:	31.97	32.98	0.57	34.49	100.00
4	1600	Exp.:	22.31	37.68	0.82	39.19	100.00
		Ber.:	22.38	37.67	0.77	39.18	100.00
5	2600	Exp.:	14.78	41.98	1.17	42.07	100.00
		Ber.:	14.75	41.93	1.17	42.14	100.00
6	3100	Exp.:	13.34	42.89	1.35	42.42	100.00
		Ber.:	13.37	42.95	1.37	42.31	100.00
7	3600	Exp.:	12.58	43.67	1.57	42.18	100.00
		Ber.:	12.62	43.65	1.57	42.16	100.00
8	4100	Exp.:	12.31	44.15	1.77	41.77	100.00
		Ber.:	12.20	44.17	1.77	41.85	100.00

Summe Response : .10247

Standardabweichung im Minimum $s = .072\%$

Eine Anpassung dieser Güte ist eine notwendige Voraussetzung, aber noch kein hinreichendes Kriterium dafür, daß die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten tatsächlich korrekt sind. Erst eine Signifikanzanalyse⁴²⁾ zeigt, ob man anhand der der Analyse zugrundeliegenden Meßpunkte in der Lage ist, die individuellen Geschwindigkeitskonstanten korrekt zu erfassen, bzw. welche Schwankungsbreite zwangsläufig für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten aufgrund der Meßfehler resultiert.

In Hinblick auf die Bedeutung, die dieser Signifikanzanalyse bei der Auswertung der in diesem Kapitel dargestellten kinetischen Arbeit zukommt, sollen am obigen Beispiel exemplarisch die Grenzen und die Möglichkeiten der Methode erläutert werden.

In Tabelle 9 sind neben den Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_6 , die durch Simulation ausgehend von 12a, 12b und 35 erhalten wurden, jeweils die prozentualen Schwankungsbreiten (%-Schbr.) aufgelistet, wobei die Schwankungsbreite angibt, daß die jeweilige Geschwindigkeitskonstante um den angegebenen Betrag verändert werden kann, ohne daß die Anpassung den durch die Standardabweichung ("s", s. Tabelle 9) von 0.08% angegebenen Spielraum verläßt.

Die Größe dieser proz. Schwankungsbreite wird dabei durch drei Faktoren bestimmt: die experimentelle Fehlerbreite, die Wahl der Datenpunkte sowie die Natur des kinetischen Systems. Die proz. Schwankungsbreite wäre naturgemäß null, wenn es keinen experimentellen Fehler bei der Analyse gäbe.

Der tatsächliche Analysenfehler beeinflusst nun die aus der Simulation gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten nicht in gleicher Weise, was zu den in Tabelle 9 aufgeführten unterschiedlichen Schwankungsbreiten führt, die in erster Linie eine Funktion der Wahl der Datenpunkte sind.

Dies sei an der Thermolyse von 12a bei 225.84°C demonstriert (s. Tabelle 9). Würde man diese Reaktion bis 115700 Sekunden verfolgen (s. exp. Teil, Kap. 9.4.2) dann resultiert für k_2 eine Schwankungsbreite von 4.3%.

Tatsächlich wurde die Reaktion jedoch nur über 15700 Sekunden verfolgt, womit die Schwankungsbreite dieser Geschwindigkeitskonstante auf 46% ansteigt.

Tabelle 9: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 12a, 12b und 35

Substrat	T (°C)	s	k ₁ (s-Schbr.)	k ₂ (s-Schbr.)	k ₃ (s-Schbr.)	k ₄ (s-Schbr.)	k ₅ (s-Schbr.)	k ₆ (s-Schbr.)
12a	225,84	0,08	1,614 E-5 (1,0)	2,232 E-6 (46)	2,195 E-11 (*)	1,121 E-7 (*)	2,288 E-5 (1,0)	5,155 E-6 (*)
12a	235,69	0,07	3,279 E-5 (0,8)	3,563 E-6 (29)	7,215 E-7 (*)	2,218 E-7 (*)	4,645 E-5 (1,6)	1,341 E-5 (28)
12a	245,05	0,11	6,760 E-5 (0,9)	1,417 E-5 (8,9)	1,495 E-6 (*)	2,371 E-7 (*)	8,983 E-5 (2,0)	2,856 E-5 (13)
12a	255,78	0,12	1,414 E-4 (0,9)	3,136 E-5 (5,2)	7,264 E-7 (*)	1,414 E-6 (*)	1,836 E-4 (2,0)	5,993 E-5 (6,9)
12a	265,36	0,08	2,618 E-4 (0,9)	5,505 E-5 (4,8)	3,112 E-6 (40)	2,948 E-6 (48)	3,367 E-4 (1,0)	1,090 E-4 (2,6)
12a	275,76	0,07	5,142 E-4 (0,5)	1,135 E-4 (2,2)	7,907 E-6 (32)	4,619 E-6 (29)	6,318 E-4 (0,9)	2,010 E-4 (2,5)
12a	285,60	0,09	9,795 E-4 (1,2)	2,236 E-4 (2,1)	1,502 E-5 (22)	1,260 E-5 (49)	1,138 E-3 (1,5)	3,587 E-4 (2,9)
12b	265,39	0,04	2,531 E-4 (1,2)	5,442 E-5 (0,6)	3,238 E-6 (4,1)	3,047 E-6 (*)	3,489 E-4 (3,4)	1,114 E-4 (7,8)
12b	275,70	0,05	5,039 E-4 (1,1)	1,114 E-4 (0,6)	7,085 E-6 (2,1)	8,924 E-6 (*)	6,490 E-4 (2,7)	2,035 E-4 (5,3)
12b	285,69	0,05	9,676 E-4 (1,7)	2,188 E-4 (1,4)	1,451 E-5 (6,2)	2,422 E-5 (30)	1,172 E-3 (2,1)	3,638 E-4 (3,2)
12b	294,88	0,08	1,683 E-3 (1,5)	3,920 E-4 (1,0)	2,945 E-5 (4,7)	4,270 E-5 (*)	1,995 E-3 (3,8)	6,144 E-4 (5,2)
12b	305,28	0,10	3,141 E-3 (2,3)	7,621 E-4 (1,2)	6,546 E-5 (9,8)	6,477 E-5 (*)	3,465 E-3 (4,1)	1,090 E-3 (4,6)
12b	315,70	0,10	5,707 E-3 (1,6)	1,429 E-3 (1,1)	1,214 E-4 (8,8)	2,085 E-4 (32)	6,284 E-3 (3,6)	1,923 E-3 (4,3)
12b	325,58	0,05	1,007 E-2 (1,5)	2,566 E-3 (0,7)	2,353 E-4 (4,4)	3,772 E-4 (16)	1,106 E-2 (2,6)	3,306 E-3 (2,8)
35	255,85	0,12	1,381 E-4 (3,2)	2,725 E-5 (11)	**	**	1,933 E-4 (13)	6,170 E-5 (4,5)
35	265,45	0,12	2,649 E-4 (2,4)	5,434 E-5 (6,7)	4,327 E-6 (23)	2,857 E-10 (*)	3,454 E-4 (6,9)	1,108 E-4 (4,0)
35	275,72	0,12	5,318 E-4 (1,8)	1,171 E-4 (3,8)	9,649 E-6 (16)	8,340 E-7 (*)	6,531 E-4 (7,2)	2,074 E-4 (4,4)
35	285,65	0,13	1,017 E-3 (2,0)	2,417 E-4 (4,0)	7,673 E-6 (*)	2,567 E-5 (*)	1,147 E-3 (10)	3,594 E-4 (6,0)
35	295,02	0,10	1,668 E-3 (3,1)	3,782 E-4 (2,5)	3,375 E-5 (14)	1,885 E-5 (*)	2,132 E-3 (9,1)	6,533 E-4 (5,1)
35	305,24	0,10	3,132 E-3 (1,9)	7,579 E-4 (2,4)	7,173 E-5 (16)	4,760 E-5 (*)	3,532 E-3 (5,5)	1,093 E-3 (4,1)
35	315,77	0,08	6,166 E-3 (1,2)	1,509 E-3 (1,4)	1,686 E-4 (16)	2,122 E-5 (*)	6,062 E-3 (4,9)	1,843 E-3 (3,9)

*) Schwankungsbreite größer 50%, **) kein Umsatz

Dabei ist diese Zunahme der Schwankungsbreite aber weniger durch die Anzahl der Datenpunkte, als vor allem durch die ungünstige Lage der Meßpunkte bedingt. Dies wird deutlich, wenn man in Tabelle 9 die für k_2 angegebenen Schwankungsbreiten bei den von 12a ausgehenden Thermolysen betrachtet, wobei die Werte mit steigender Temperatur drastisch kleiner werden (46% - 2%).

Dieses Verhalten ist leicht einzusehen: Bei niedrigen Temperaturen werden die Datenpunkte vorwiegend bei einem geringen Umsatz ermittelt, bei dem die Rückreaktion 12b nach 12a also noch unbedeutend ist, und k_2 die Produktzusammensetzung praktisch nicht beeinflusst. Anders bei hohen Temperaturen. Hier ist das Gleichgewicht 12b $\rightleftharpoons$ 12a fast eingestellt, und ein fehlerhafter Wert für k_2 verursacht unmittelbar eine fehlerhafte Produktzusammensetzung.

Die Signifikanzanalyse verdeutlicht also, wie die Datenpunkte zu legen sind, um aus einer Simulation aussagekräftige Schlüsse ziehen zu können. Im Fall von k_2 wäre es also notwendig gewesen, die Messung bei 225°C um einen viel größeren Zeitraum auszudehnen, um auch hier zu akzeptablen Werten zu gelangen. Im obigen Fall wäre eine Meßzeit von 1 bis 2 Tagen mit Problemen der Temperaturkonstanz und der Arbeitsökonomie in Konflikt geraten. Hier wurde bewußt die große Schwankungsbreite in Kauf genommen, da der k_2 -Wert, wie Tabelle 9 zeigt, sehr viel zuverlässiger (%-Schbr.: 0.6-1.4%) ausgehend von 12b bestimmt werden kann.

Besondere Bedeutung kommt der Signifikanzanalyse für die Bestimmung der Grenzen der durch Simulation ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zu. Dies sei am Beispiel von k_3 und k_4 gezeigt. Wie Tabelle 9 verdeutlicht, besitzen diese Werte bei keiner Temperatur akzeptable Schwankungsbreiten. Es stellt sich damit die Frage, wie die Datenpunkte zu wählen sind, um auch hier zu aussagekräftigen Ergebnissen zu kommen, bzw. ob sich die Geschwindigkeitskonstanten überhaupt experimentell erfassen lassen.

Als Beispiel wurde ein fiktiver Lauf bei 285.69°C gewählt. Mit den für diese Temperatur optimierten Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_6 (s. Tabelle 9) wurden die Konzentrations-Zeit-Kurven für die Thermolyse von 12b ausgehend berechnet. Um diese berechneten Kurven wurden dann fiktive

Meßpunkte gelegt, die so gewählt wurden, daß die Standardabweichung zur berechneten Kurve der tatsächlichen Abweichung von 0.05% entspricht (Datenpunkte s. exp. Teil Kap. 9.4.2). Aus dem Reaktionschema 1 ist unmittelbar ersichtlich, daß sinnvolle Aussagen bezüglich k_3 und k_4 nur in der Frühphase der Reaktion gemacht werden können. Dies steht in Einklang mit dem Ergebnis der Tabelle 10a, in der die prozentualen Schwankungsbreiten für die einzelnen Zeitintervalle aufgeführt sind. In jedem Zeitintervall liegen 11 Meßpunkte in Abständen von 750 Sekunden. Als nächstes wurde versucht, ob durch Erhöhung der Zahl der Meßpunkte die Signifikanz verbessert werden kann. Hierzu wurde für das Zeitintervall von 100 bis 3100 Sekunden die Anzahl der Meßpunkte variiert (Datenpunkte s. exp. Teil Kap. 9.4.2). Wie die Tabelle 10b zeigt, führt dies nicht zu dem gewünschten Resultat. Der Analysenfehler verhindert, daß die nur geringe Konzentration an Cyclopenten ($36 = 4\%$) mit hinreichender Genauigkeit erfaßt werden kann, um zu präzisen Aussagen bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten zu kommen.

Tabelle 10: Schwankungsbreiten für simulierte Datenpunkte

10a:

Zeit (von bis, s)	%-Schbr. für k_3	%-Schbr. für k_4
100 - 7600	6.2	30
51100 - 58600	18.2	50
100600 - 108100	29.9	82

10b:

Zeit (von bis, s)	%-Schbr. k_3	%-Schbr. k_4	Zeitabstände (in s), Anzahl der Datenpunkte
100 - 3100	6.6	44	600, 6
100 - 3100	6.9	47	100, 31
100 - 3100	6.9	47	50, 61

Die Signifikanzanalyse erlaubt es, rein rechnerisch die inhärente Grenze der Aussagekraft eines kinetischen Schemas zu bestimmen. Die ermittelte prozentuale Schwankungsbreite ist darüber hinaus bei der Berechnung der Aktivierungsparameter ein geeignetes Maß, die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zu wichten. Die statistischen Gewichte (GS) werden daher wie folgt berechnet:

Wie das unten aufgeführte Beispiel zeigt, liefert uns der reziproke Wert der prozentualen Schwankungsbreite das relative Gewicht⁴³⁾ für die Geschwindigkeitskonstanten k_a , k_b bzw. k_c , die sich gegenüber k_c um einen Faktor 10 für k_a bzw. 2 für k_b unterscheiden.

Es liegt nun nahe, daß die statistischen Gewichte (GS) diese Verhältnisse widerspiegeln sollten. Die GS-Werte ergeben sich somit durch Multiplikation der relativen Gewichte mit der jeweils größten proz. Schwankungsbreite der betrachteten Geschwindigkeitskonstanten.

Beispiel: Bestimmung der statistischen Gewichte (GS)

	%-Schbr.	rel. Gewicht	statistisches Gewicht (GS)
k_a	1	1/1	10
k_b	5	1/5	2
k_c	10	1/10	1

Um die den Geschwindigkeitskonstanten beigemessenen Gewichte im Arrheniusplot (Auftragung $\ln(k)$ gegen $1/T$) berücksichtigen zu können, wurden zur Berechnung einer Ausgleichsgeraden nach der Methode der kleinsten Quadrate (least-square) mit ungleichen Gewichten die folgenden Beziehungen⁴⁴⁾ benutzt:

für n -Punkte x_i, y_i ; $y = m \cdot x + c$

$$Mx = (\sum GS_i \cdot x_i) / \sum GS_i \quad My = (\sum GS_i \cdot y_i) / \sum GS_i$$

$$D_w = \sum GS_i \cdot (x_i - Mx)^2 \quad d_i = y_i - m \cdot x_i - c$$

$$m = (1/D_w) \cdot \sum GS_i \cdot (x_i - Mx) \cdot y_i \quad (\sigma_m)^2 \approx (1/D_w) \cdot (\sum GS_i \cdot d_i^2 / n - 2)$$

$$c = My - m \cdot Mx \quad (\sigma_c)^2 \approx (1/\sum GS_i + Mx^2/D_w) \cdot (\sum GS_i \cdot d_i^2 / n - 2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 12a, 12b und 35 lassen sich durch folgende Arrheniusgleichungen beschreiben. Die angegebenen Fehler sind einer gewichteten "least-square"-Analyse⁴⁴⁾ entnommen und beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze⁴⁵⁾ von 95%.

$$k_1 = (1.01 \pm 0.31) \cdot 10^{12} \cdot \exp - ((38.39 \pm 0.3) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (2.27 \pm 1.32) \cdot 10^{12} \cdot \exp - ((40.95 \pm 0.6) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (1.40 \pm 2.64) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((45.90 \pm 1.9) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = (2.32 \pm 86.7) \cdot 10^{16} \cdot \exp - ((54.12 \pm 11) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_5 = (2.17 \pm 0.49) \cdot 10^{11} \cdot \exp - ((36.49 \pm 0.2) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_6 = (4.25 \pm 1.42) \cdot 10^{10} \cdot \exp - ((35.96 \pm 0.4) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

Hieraus ergeben sich die in Tabelle 11 aufgeführten Aktivierungsparameter.

Tabelle 11: Aktivierungsparameter der Umlagerung von 12 und 35

Reaktion	T _m (°C)	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/mol/K)
<u>12a</u> → <u>12b</u>	278	37.29 ± 0.3	- 6.82 ± 0.6
<u>12b</u> → <u>12a</u>	278	39.85 ± 0.6	- 5.21 ± 1.1
<u>12b</u> → <u>36</u>	290	44.78 ± 1.9	- 1.64 ± 3.4
<u>12a</u> → <u>36</u>	292	53.00 ± 11	+13.09 ± 18.2
<u>12a</u> → <u>35</u>	278	35.39 ± 0.2	- 9.87 ± 0.4
<u>35</u> → <u>12a</u>	281	34.86 ± 0.4	-13.13 ± 0.7

5.2. Kinetik der Thermolyse von

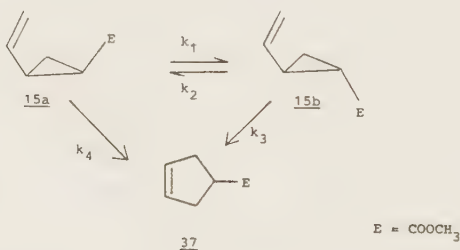
2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (15)

Die Gasphasenthermolyse von cis-(15a) sowie trans-2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (15b) wurde im Temperaturbereich von 244° bis 305°C gemessen. Neben der wechselseitigen Umlagerung der geometrischen Isomeren wurde hierbei als einziges Produkt Cyclopenten-4-carbonsäuremethylester (37) gebildet.

Die zeitabhängige Konzentrationsänderung konnte durch analytische Gaschromatographie (s. exp. Teil kap. 9.4.3) gegen o-Xylol als internem Standard einwandfrei bestimmt werden.

Die Umlagerung kann durch vier Geschwindigkeitskonstanten entsprechend Reaktionsschema 2 beschrieben werden.

Reaktionsschema 2:



Durch Simplexanpassung wurden die in Tabelle 12 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Die angegebenen Schwankungsbreiten wurden nach dem in der Literatur⁴²⁾ beschriebenen Verfahren berechnet.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurden für die durch k_1 bis k_4 beschriebenen Umlagerungen nachfolgende Arrheniusgleichungen berechnet.

Die angegebenen Fehler sind einer gewichteten "least-square"-Analyse ent-

nommen und beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

$$k_1 = (1.16 \pm 0.37) \cdot 10^{14} \cdot \exp - ((44.15 \pm 0.4) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (5.52 \pm 5.01) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((45.20 \pm 1.0) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (1.19 \pm 7.27) \cdot 10^{11} \cdot \exp - ((40.66 \pm 4.3) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = (3.50 \pm 16.7) \cdot 10^{12} \cdot \exp - ((43.18 \pm 3.7) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

Anhand der Arrheniusgleichungen lassen sich die in Tabelle 13 aufgeführten Aktivierungsparameter berechnen.

Tabelle 13: Aktivierungsparameter der Umlagerung von 15

Reaktion	T _m (°C)	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/mol/K)
<u>15a</u> → <u>15b</u>	275	43.06 ± 0.35	+ 2.61 ± 0.64
<u>15b</u> → <u>15a</u>	275	44.11 ± 0.97	+ 1.14 ± 1.76
<u>15b</u> → <u>37</u>	279	39.56 ± 4.26	-11.07 ± 7.68
<u>15a</u> → <u>37</u>	271	42.06 ± 3.73	- 4.36 ± 6.76

Tabelle 12: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 15a und 15b

Substrat	T (°C)	s	k ₁ (%-Schbr.)	k ₂ (%-Schbr.)	k ₃ (%-Schbr.)	k ₄ (%-Schbr.)
<u>15a</u>	244.84	0.11	2.777E-5 (0.7)	7.293E-6 (17)	1.633E-9 (*)	2.131E-6 (7.9)
<u>15a</u>	255.77	0.08	6.480E-5 (0.5)	1.177E-5 (9.7)	1.166E-6 (*)	5.051E-6 (5.3)
<u>15a</u>	265.53	0.07	1.388E-4 (0.7)	2.391E-5 (11)	2.236E-6 (46)	1.062E-5 (3.9)
<u>15a</u>	275.52	0.10	2.957E-4 (0.7)	5.209E-5 (6.5)	6.878E-6 (24)	2.280E-5 (4.9)
<u>15a</u>	285.46	0.08	6.192E-4 (0.4)	1.151E-4 (1.5)	1.078E-5 (11)	4.510E-5 (3.6)
<u>15a</u>	295.23	0.06	1.225E-3 (0.3)	2.328E-4 (0.9)	2.193E-5 (7.3)	9.309E-5 (3.3)
<u>15a</u>	305.38	0.10	2.390E-3 (0.6)	4.667E-4 (2.1)	4.722E-5 (13)	1.927E-4 (5.1)
<u>15b</u>	244.90	0.11	2.806E-5 (21)	4.745E-6 (3.7)	1.013E-6 (13)	8.782E-10 (*)
<u>15b</u>	255.79	0.11	6.621E-5 (6.3)	1.140E-5 (2.0)	2.105E-6 (8.1)	1.775E-9 (*)
<u>15b</u>	265.45	0.06	1.503E-4 (2.5)	2.527E-5 (0.9)	3.514E-6 (4.8)	1.023E-8 (*)
<u>15b</u>	275.39	0.10	2.977E-4 (3.2)	5.279E-5 (1.3)	8.247E-6 (5.6)	1.322E-8 (*)
<u>15b</u>	285.56	0.10	6.256E-4 (4.0)	1.147E-4 (2.5)	1.202E-5 (6.1)	3.400E-5 (24)
<u>15b</u>	295.27	0.05	1.221E-3 (2.3)	2.312E-4 (1.7)	3.210E-5 (3.9)	8.138E-5 (11)
<u>15b</u>	305.15	0.07	2.498E-3 (2.9)	4.717E-4 (2.4)	6.263E-5 (4.7)	6.519E-5 (36)

*) Schwankungsbreite größer 50%

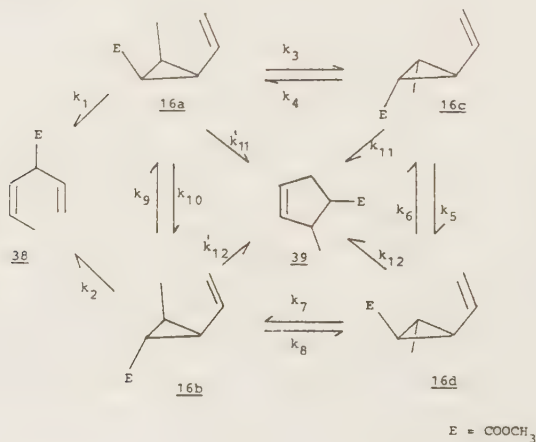
5.3. Kinetik der Thermolyse von

3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (16)

Die Kinetik der thermischen Umlagerung von 3-Methyl-2-vinyl-1-carbonsäuremethylester (16) wurde ausgehend von den Isomeren 16a und 16b und dem Gemisch 16c+16d (18:82) mit Isooktan als Stoßpartner im Temperaturbereich von 198° bis 317°C verfolgt. Neben der wechselseitigen Umlagerung der geometrischen Isomeren 16a, 16b, 16c und 16d wurde die irreversible Bildung von cis-1,4-Hexadien-3-carbonsäuremethylester (38) und Cyclopenten-3-methyl-4-carbonsäuremethylester (39) beobachtet.

Die zeitabhängige Konzentrationsänderung der Edukte sowie die der Produkte konnte gegen o-Xylol als internem Standard gaschromatographisch bestimmt werden. (s. exp. Teil Kap. 9.4.3)

Reaktionsschema 3



Alle Thermolyseprodukte sind mit den vom Grundkörper bekannten Reaktionen (Vinylcyclopropan-Umlagerung, Homo-Dienylwasserstoffverschiebung, geo. Isomerisierung) zu erklären. Für die kinetische Auswertung bietet sich daher das in Reaktionsschema 3 dargestellte Modell an.

Der nach analogem Schema simulierte Reaktionsverlauf wurde durch

Simplex-Auswertung optimiert, wobei die in Tabelle 14 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten resultieren. Die angegebenen Schwankungsbreiten wurden nach dem in Literatur⁴²⁾ beschriebenen Verfahren ermittelt.

Tabelle 14: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 16

Substrat	T (°C)	s	k ₂ (%-Schbr.)	k ₉ (%-Schbr.)	k ₈ (%-Schbr.)
<u>16b</u>	198.56	0.04	2.002 E-5 (0.8)	1.737 E-10(*)	4.244 E-11 (*)
<u>16b</u>	209.67	0.06	4.689 E-5 (0.7)	1.933 E-10(*)	3.032 E-11 (*)
<u>16b</u>	218.99	0.07	9.490 E-5 (0.5)	9.493 E-10(*)	3.103 E-11 (*)
<u>16b</u>	229.01	0.09	1.926 E-4 (0.5)	1.322 E-8 (*)	3.883 E-11 (*)
<u>16b</u>	238.01	0.06	3.561 E-4 (0.3)	3.572 E-8 (*)	8.192 E-7 (*)
<u>16b</u>	248.03	0.09	6.885 E-4 (0.5)	1.874 E-8 (*)	2.859 E-6 (*)
<u>16b</u>	258.01	0.11	1.289 E-3 (0.5)	1.620 E-8 (*)	5.551 E-6 (*)
Substrat	T (°C)	s	k ₁ (%-Schbr.)	k ₁₀ (%-Schbr.)	k ₃ (%-Schbr.)
<u>16a</u>	208.67	0.03	2.534 E-5 (0.5)	3.032 E-7 (*)	2.320 E-7 (37)
<u>16a</u>	218.99	0.06	5.669 E-5 (0.7)	1.027 E-6 (*)	6.246 E-7 (45)
<u>16a</u>	228.94	0.07	1.169 E-4 (0.5)	1.974 E-6 (*)	1.525 E-6 (33)
<u>16a</u>	237.96	0.09	2.215 E-4 (0.5)	4.225 E-6 (27)	3.551 E-6 (24)
<u>16a</u>	248.03	0.10	4.376 E-4 (0.5)	9.142 E-6 (22)	8.045 E-6 (21)
<u>16a</u>	258.04	0.13	8.387 E-4 (0.7)	2.073 E-5 (25)	1.779 E-5 (24)
<u>16a</u>	268.05	0.17	1.540 E-3 (0.9)	4.830 E-5 (23)	4.157 E-5 (22)
Substrat	T (°C)	s	k ₄ (%-Schbr.)	k ₅ (%-Schbr.)	k ₆ (%-Schbr.)
<u>16c+16d</u>	268.08	0.11	5.427 E-6 (*)	3.052 E-7 (*)	5.993 E-6 (8.2)
<u>16c+16d</u>	277.79	0.12	1.903 E-5 (*)	1.743 E-7 (*)	1.524 E-5 (24)
<u>16c+16d</u>	287.08	0.11	2.398 E-5 (*)	1.039 E-5 (*)	2.908 E-5 (31)
<u>16c+16d</u>	297.33	0.12	4.736 E-5 (*)	2.149 E-5 (*)	5.958 E-5 (23)
<u>16c+16d</u>	307.21	0.08	9.300 E-5 (*)	1.786 E-5 (*)	1.355 E-4 (19)
<u>16c+16d</u>	317.15	0.12	2.122 E-4 (*)	1.061 E-4 (*)	2.736 E-4 (16)

Fortsetzung Tabelle 14:

Substrat	T (°C)	s	k ₇ (%-Schbr.)	k ₁₁ (%-Schbr.)	k ₁₂ (%-Schbr.)
<u>16c+16d</u>	268.08	0.11	4.705 E-5 (*)	1.610 E-8 (*)	3.620 E-6 (*)
<u>16c+16d</u>	277.79	0.12	1.429 E-4 (*)	3.363 E-8 (*)	7.691 E-6 (*)
<u>16c+16d</u>	287.08	0.11	1.053 E-4 (*)	4.985 E-10(*)	1.539 E-5 (*)
<u>16c+16d</u>	297.33	0.12	2.034 E-4 (11)	2.484 E-10(*)	3.119 E-5 (*)
<u>16c+16d</u>	307.21	0.08	3.967 E-4 (3.6)	7.787 E-5 (*)	2.865 E-5 (*)
<u>16c+16d</u>	317.15	0.12	7.918 E-4 (2.9)	1.394 E-4 (*)	5.865 E-5 (*)

*) Schwankungsbreite größer 50%

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich nachfolgende Arrheniusgleichungen. Die angegebenen Fehler wurden einer gewichteten "least-square"-Analyse entnommen und basieren auf einer Vertrauensgrenze von 95%.

$$\begin{aligned}
 k_1 &= (5.07 \pm 1.44) \cdot 10^{11} \cdot \exp - ((35.93 \pm 0.3) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_2 &= (2.92 \pm 0.45) \cdot 10^{11} \cdot \exp - ((34.88 \pm 0.2) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_3 &= (6.33 \pm 4.73) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((45.05 \pm 0.8) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_6 &= (4.75 \pm 8.25) \cdot 10^{14} \cdot \exp - ((49.26 \pm 1.8) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_7 &= (1.11 \pm 12.3) \cdot 10^{14} \cdot \exp - ((46.32 \pm 11) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_{10} &= (4.45 \pm 27.9) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((44.52 \pm 5.3) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Tabelle 15: Aktivierungsparameter der Umlagerung von 16

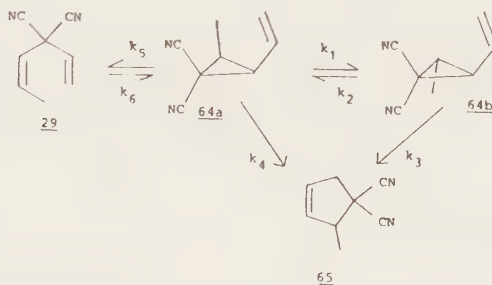
Reaktion	T _m (°C)	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/mol/K)
<u>16a</u> → <u>38</u>	238	34.91 ± 0.3	- 8.04 ± 0.6
<u>16b</u> → <u>38</u>	228	33.88 ± 0.2	- 9.10 ± 0.3
<u>16a</u> → <u>16c</u>	238	44.04 ± 0.8	+ 1.55 ± 1.5
<u>16d</u> → <u>16c</u>	292	48.14 ± 1.8	+ 5.36 ± 3.3
<u>16d</u> → <u>16b</u>	307	45.17 ± 11.5	+ 2.43 ± 19.8
<u>16a</u> → <u>16b</u>	253	43.48 ± 5.3	+ 0.79 ± 3.4

5.4. Kinetik der Thermolyse von
3,3-Dicyano-cis-1,4-hexadien (29) sowie
1,1-Dicyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan (64)¹⁹⁾

Die Gasphasenkinetik von cis (64a)- sowie trans-1,1-Dicyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan (64b) und 3,3-Dicyano-cis-1,4-hexadien (29) führte im Temperaturbereich von 180° bis 320°C mit Benzol als Stoßpartner und Tetralin als internem Standard neben der wechselseitigen Umlagerung der drei Substrate 64a, 64b und 29 zur irreversiblen Bildung von 1,1-Dicyano-2-methyl-3-cyclopenten(65)¹⁹⁾.

Die zeitabhängige Produktzusammensetzung wurde durch analytische Gaschromatographie bestimmt. (s. exp. Teil Kap. 9.4.3). Die thermische Umlagerung von 29, 64a und 64b kann durch sechs Geschwindigkeitskonstanten entsprechend Reaktionsschema 4 beschrieben werden.

Reaktionsschema 4



Die durch Simplex-Anpassung der kinetischen Daten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowie die anhand der Signifikanzanalyse⁴²⁾ ermittelten Schwankungsbreiten sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Für die individuellen Geschwindigkeitskonstanten des obigen Reaktionsschemas wurden aus der Temperaturabhängigkeit folgende Arrheniusgleichungen berechnet. Die angegebenen Fehler sind einer gewichteten

"least-square"-Analyse entnommen und basieren auf einer Vertrauensgrenze von 95%.

$$\begin{aligned}
 k_1 &= (3.14 \pm 0.60) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((36.96 \pm 0.2) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_2 &= (2.66 \pm 0.61) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((37.76 \pm 0.2) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_3 &= (1.04 \pm 2.34) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((39.84 \pm 1.9) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_4 &= (2.03 \pm 5.24) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((39.69 \pm 2.1) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_5 &= (3.93 \pm 24.4) \cdot 10^{10} \cdot \exp - ((36.69 \pm 4.3) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_6 &= (1.43 \pm 0.26) \cdot 10^{10} \cdot \exp - ((35.49 \pm 0.2) \text{kcal/RT}) \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Tabelle 17: Aktivierungsparameter der Umlagerung von 64 und 29

Reaktion	T _m (°C)	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/mol/K)
<u>64a</u> → <u>64b</u>	209	35.99 ± 0.2	+ 0.28 ± 0.4
<u>64b</u> → <u>64a</u>	209	36.80 ± 0.2	- 0.06 ± 0.1
<u>64b</u> → <u>65</u>	209	38.88 ± 1.9	- 1.92 ± 3.9
<u>64a</u> → <u>65</u>	212	38.73 ± 2.1	- 0.61 ± 1.3
<u>64a</u> → <u>29</u>	229	35.69 ± 4.3	-13.10 ± 8.5
<u>29</u> → <u>64a</u>	292	34.37 ± 0.4	-15.32 ± 0.3

Tabelle 16: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 29, 64a und 64b

Substrat	T (°C)	s	k ₁ (h-Schbr.)	k ₂ (h-Schbr.)	k ₃ (h-Schbr.)	k ₄ (h-Schbr.)	k ₅ (h-Schbr.)	k ₆ (h-Schbr.)
<u>64a</u>	239,12	0,04	5,354 E-3 (0,5)	2,033 E-3 (2,5)	1,214 E-4 (4,9)	1,914 E-4 (7,4)	8,481 E-6 (14)	2,493 E-6 (*)
<u>64a</u>	228,45	0,04	2,514 E-3 (0,4)	9,417 E-4 (0,5)	5,004 E-5 (5,4)	9,459 E-5 (4,5)	4,008 E-6 (19)	4,929 E-6 (*)
<u>64a</u>	221,41	0,06	1,465 E-3 (0,4)	5,399 E-4 (1,0)	2,776 E-5 (6,9)	5,345 E-5 (6,7)	2,624 E-6 (30)	2,193 E-5 (*)
<u>64a</u>	209,44	0,07	5,707 E-4 (0,4)	2,087 E-4 (0,7)	9,576 E-6 (7,4)	2,094 E-5 (6,8)	8,230 E-7 (*)	1,771 E-6 (*)
<u>64a</u>	200,61	0,07	2,773 E-4 (0,4)	9,947 E-5 (0,8)	4,594 E-6 (13)	9,599 E-6 (7,3)	3,821 E-7 (*)	6,072 E-7 (*)
<u>64a</u>	189,78	0,06	1,147 E-4 (0,4)	4,028 E-5 (1,2)	1,812 E-6 (15)	3,668 E-6 (8,7)	1,440 E-7 (*)	1,019 E-7 (*)
<u>64a</u>	180,45	0,07	4,852 E-5 (0,9)	1,613 E-5 (3,3)	7,655 E-7 (30)	1,504 E-6 (9,6)	**	**
<u>64b</u>	239,18	0,04	5,336 E-3 (1,5)	2,071 E-3 (1,5)	7,733 E-5 (8,9)	3,102 E-4 (6,5)	9,227 E-6 (18)	2,447 E-5 (*)
<u>64b</u>	228,16	0,03	2,453 E-3 (0,8)	9,223 E-4 (0,7)	4,200 E-5 (4,6)	1,080 E-4 (5,6)	3,922 E-6 (23)	3,201 E-7 (*)
<u>64b</u>	221,37	0,05	1,462 E-3 (1,0)	5,438 E-4 (0,9)	2,321 E-5 (6,7)	6,519 E-5 (7,9)	2,249 E-6 (43)	5,790 E-7 (*)
<u>64b</u>	210,30	0,06	6,190 E-4 (1,1)	2,270 E-4 (1,0)	1,036 E-5 (8,4)	2,241 E-5 (13)	7,689 E-7 (*)	1,215 E-6 (*)
<u>64b</u>	200,64	0,07	2,828 E-4 (1,4)	1,025 E-4 (1,0)	4,114 E-5 (12)	1,109 E-5 (16)	3,533 E-7 (*)	1,328 E-7 (*)
<u>64b</u>	190,05	0,05	1,147 E-4 (1,6)	4,098 E-5 (1,0)	1,492 E-6 (11)	4,404 E-6 (19)	**	**
<u>64b</u>	180,41	0,06	4,919 E-5 (3,6)	1,712 E-5 (1,6)	6,358 E-7 (17)	1,599 E-6 (*)	**	**

Substrat	T (°C)	s	k ₆ (h-Schbr.)
<u>29</u>	263,15	0,12	4,985 E-5 (0,9)
<u>29</u>	273,40	0,26	9,139 E-5 (1,5)
<u>29</u>	282,32	0,09	1,564 E-4 (0,4)
<u>29</u>	293,42	0,10	2,921 E-4 (0,5)
<u>29</u>	302,98	0,12	4,948 E-4 (0,6)
<u>29</u>	312,65	0,11	8,287 E-4 (0,7)
<u>29</u>	322,57	0,14	1,374 E-3 (1,0)

*) Schwankungsbreite größer 50%, **) kein Umsatz

5.5. Kinetik der Thermolyse von 1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19)

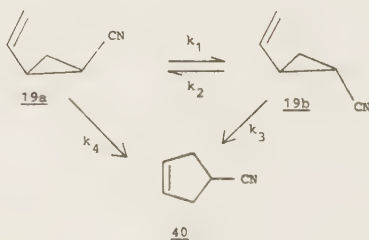
Die Gasphasenkinetik von cis (19a)- und trans-1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19b) wurde bereits beschrieben⁴⁶⁾ (Flow Reaktor, bei 210° - 258°C, Arrheniusparameter für die cis-trans Isomerisierung von 1-Cyano-2-vinylcyclopropan $\log A = 14.45 \pm .22$, E_a (kcal/mol) = 41.06 $\pm$ 1.66).

Da hierbei die zur Isomerisierung parallel erfolgende Vinylcyclopropan-Cyclopenten Umlagerung als eine "vernachlässigbare Nebenreaktion" nicht berücksichtigt wurde, sollte zur vollständigen Analyse des kinetischen Systems die Thermolyse erneut bestimmt werden.

Die Thermolyse wurde im Temperaturbereich von 200° bis 265°C mit Benzol als Stoßpartner und o-Xylol als internem Standard durchgeführt. Hierbei bildete sich neben der wechselseitigen Umlagerung der geometrischen Isomeren (19a,19b) als einziges Produkt 1-Cyano-3-cyclopenten (40). Die zeitabhängigen Konzentrationsänderungen konnten gaschromatographisch einwandfrei bestimmt werden (s. exp. Teil Kap. 9.4.3).

Die Umlagerung kann durch vier Geschwindigkeitskonstanten entsprechend Reaktionsschema 6 beschrieben werden.

Reaktionsschema 6:



Durch Simplexanpassung konnten die in Tabelle 18 zusammengestellten

Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Die angegebenen Schwankungsbreiten sind nach dem in der Literatur⁴²⁾ erläuterten Verfahren berechnet worden.

Tabelle 18: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 19a und 19b

Substrat	T (°C)	s	k ₁ (‰-Schbr.)	k ₂ (‰-Schbr.)	k ₃ (‰-Schbr.)	k ₄ (‰-Schbr.)
<u>19a</u>	200.12	0.07	9.489 E-6 (0.7)	5.748 E-6 (12)	1.639 E-9 (*)	3.839 E-7 (16)
<u>19a</u>	215.14	0.08	3.721 E-5 (0.7)	2.221 E-5 (4.4)	2.253 E-7 (*)	1.388 E-6 (12)
<u>19a</u>	225.27	0.07	8.828 E-5 (0.5)	5.332 E-5 (1.1)	1.311 E-6 (25)	3.228 E-6 (7.0)
<u>19a</u>	234.94	0.09	1.954 E-4 (0.6)	1.182 E-4 (1.5)	2.574 E-6 (37)	7.616 E-6 (8.1)
<u>19a</u>	245.29	0.06	4.406 E-4 (0.4)	2.673 E-4 (0.7)	6.539 E-6 (15)	1.726 E-5 (4.5)
<u>19a</u>	255.39	0.09	9.493 E-4 (0.7)	5.781 E-4 (1.3)	1.361 E-5 (28)	3.914 E-5 (8.0)
<u>19a</u>	265.39	0.03	1.977 E-3 (0.3)	1.211 E-3 (0.4)	3.750 E-5 (5.7)	7.531 E-5 (2.7)
<u>19b</u>	200.11	0.08	7.437 E-6 (30)	5.431 E-6 (2.2)	9.339 E-8 (*)	1.004 E-6 (*)
<u>19b</u>	215.36	0.09	3.687 E-5 (2.4)	2.222 E-5 (1.1)	4.577 E-7 (23)	1.456 E-6 (29)
<u>19b</u>	225.28	0.08	8.769 E-5 (1.5)	5.293 E-5 (0.8)	1.324 E-6 (14)	3.083 E-6 (21)
<u>19b</u>	234.89	0.07	1.921 E-4 (1.4)	1.161 E-4 (0.7)	3.370 E-6 (10)	5.958 E-6 (22)
<u>19b</u>	245.19	0.07	4.260 E-4 (1.5)	2.616 E-4 (0.9)	6.590 E-6 (12)	1.689 E-5 (15)
<u>19b</u>	255.50	0.07	9.560 E-4 (2.3)	5.812 E-4 (1.5)	2.051 E-5 (7.2)	2.433 E-5 (26)
<u>19b</u>	265.14	0.03	1.941 E-3 (1.0)	1.171 E-3 (0.6)	4.736 E-5 (3.4)	3.944 E-5 (32)

*) Schwankungsbreite größer 50%

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich folgende Arrheniusgleichungen. Die angegebenen Fehler sind einer gewichteten "least-square"-Analyse entnommen (Vertrauensgrenze 95%).

$$k_1 = (1.26 \pm 0.25) \cdot 10^{14} \cdot \exp - ((41.41 \pm 0.2) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (9.45 \pm 1.31) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((41.63 \pm 0.2) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (6.94 \pm 27.6) \cdot 10^{14} \cdot \exp - ((47.32 \pm 3.1) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = (3.27 \pm 7.89) \cdot 10^{12} \cdot \exp - ((41.03 \pm 2.1) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

Hieraus ergeben sich die in Tabelle 19 aufgeführten Aktivierungsparameter.

Tabelle 19: Aktivierungsparameter der Umlagerung von 19

Reaktion	T_m (°C)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol/K)
<u>19a</u> $\rightarrow$ <u>19b</u>	234	40.40 $\pm$ 0.2	+ 2.94 $\pm$ 0.4
<u>19b</u> $\rightarrow$ <u>19a</u>	234	40.62 $\pm$ 0.2	+ 2.36 $\pm$ 0.3
<u>19b</u> $\rightarrow$ <u>40</u>	242	46.30 $\pm$ 3.1	+ 6.30 $\pm$ 6.0
<u>19a</u> $\rightarrow$ <u>40</u>	237	40.02 $\pm$ 2.1	- 4.33 $\pm$ 4.2

5.6. Kinetik der Thermolyse von

1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan (22)

Die Gasphasenthermolyse der isomeren 1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropane (22) führte ausgehend von 22a sowie 22c und einem Gemisch, bestehend aus 22b+22d (1:2) im Temperaturbereich von 205° bis 265°C, neben der wechselseitigen Umlagerung der geometrischen Isomeren zu sechs Produkten. Alle Produkte wurden mit Ausnahme von 68 durch direkten Vergleich mit authentischem Material in ihrer Struktur abgesichert.

Ihre zeitabhängigen Konzentrationen wurden durch analytische Gaschromatographie gegen p-Xylol als internem Standard bestimmt (s. exp. Teil Kap 9.4.3).

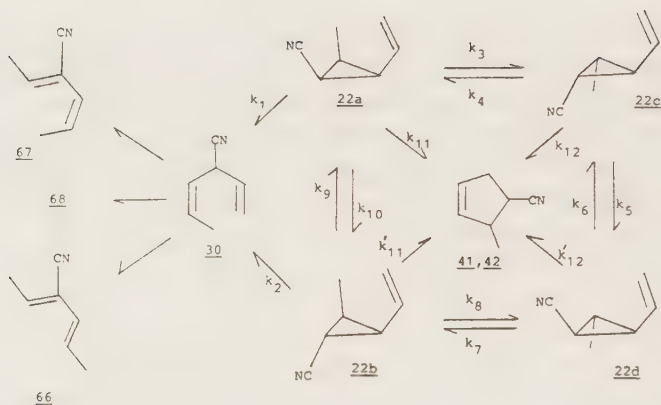
Wie die Daten der Tabelle 20 zeigen, deutet die relative Abnahme des 66⁴⁷+67⁴⁷+68-Anteils an der Produktzusammensetzung bei höheren Temperaturen (also kürzeren Reaktionszeiten) darauf hin, daß es sich hierbei um Produkte handelt, die durch Wandkatalyse entstehen. Versuche, die Bildung der Sekundärprodukte durch Desaktivierung der Thermolyseapparatur zu unterdrücken, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Die Struktur dieser Produkte sowie die Hinweise auf ihren katalytischen Ursprung lassen es sinnvoll erscheinen, diese Substanzen als Folgeprodukte von 30 anzusehen.

Tabelle 20: Prozentuale Produktzusammensetzung der Thermolyse ausgehend von 22c bei vergleichbarem Umsatz

T (°C)	Zeit (s)	<u>30</u>	<u>41+42</u>	<u>22a+22b+22c+22d</u>	<u>66+67+68</u>
235	25100	9.3	2.0	83.5	5.2
255	5700	14.3	2.7	80.4	2.6
275	1300	14.4	2.7	81.4	1.5

In Analogie zu den bereits durchgeführten Untersuchungen bietet sich nachfolgendes Reaktionsschema an.

Reaktionsschema 6



Um das obige Reaktionsschema für die Auswertung der kinetischen Daten durch Simplex-Anpassung zu vereinfachen, wurden die prozentualen Anteile der Sekundärprodukte (66, 67, 68) denen von 30 zugerechnet.

Die durch Simplexanpassung berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Die Güte der Anpassung liegt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit (s. Standardabweichung s-Werte der Tabelle 21). Die angegebenen Schwankungsbreiten wurden nach der in Literatur⁴²⁾ beschriebenen Verfahrensweise berechnet.

Tabelle 21: Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 22

Substrat	T (°C)	s	k_2 (%-Schbr.)	k_6 (%-Schbr.)	k_9 (%-Schbr.)	k_8 (%-Schbr.)
<u>22b+22d</u>	205.87	0.06	2.907E-5 (2.5)	3.569E-6 (10)	2.276E-6 (30)	1.655E-6 (50)
<u>22b+22d</u>	215.91	0.09	6.162E-5 (3.0)	8.694E-6 (9.9)	4.106E-6 (45)	1.659E-5 (*)
<u>22b+22d</u>	225.47	0.07	1.224E-4 (1.2)	1.942E-5 (3.1)	1.256E-5 (34)	1.506E-5 (*)
<u>22b+22d</u>	235.00	0.12	2.388E-4 (2.0)	4.161E-5 (8.0)	2.243E-5 (29)	7.861E-6 (*)
<u>22b+22d</u>	244.65	0.06	4.457E-4 (1.0)	9.268E-5 (1.9)	4.942E-5 (10)	9.692E-5 (28)
<u>22b+22d</u>	255.29	0.14	9.129E-4 (2.2)	2.079E-4 (2.7)	1.767E-4 (36)	5.322E-10(*)

Fortsetzung Tabelle 21

Substrat	T (°C)	s	k ₁₁ (‰-Schbr.)	k ₁₂ (‰-Schbr.)
<u>22b+22d</u>	205.87	0.06	2.265E-9 (*)	4.673E-9 (*)
<u>22b+22d</u>	215.91	0.09	1.187E-8 (*)	6.323E-8 (*)
<u>22b+22d</u>	225.47	0.07	9.199E-7 (*)	5.888E-7 (*)
<u>22b+22d</u>	235.00	0.12	1.976E-11 (*)	1.954E-6 (*)
<u>22b+22d</u>	244.65	0.06	1.694E-9 (*)	5.928E-6 (*)
<u>22b+22d</u>	255.29	0.14	1.320E-14 (*)	1.106E-5 (*)

Substrat	T (°C)	s	k ₁ (‰-Schbr.)	k ₃ (‰-Schbr.)	k ₁₀ (‰-Schbr.)
<u>22a</u>	206.91	0.11	1.980E-5 (1.8)	2.531E-6 (14)	3.355E-6 (19)
<u>22a</u>	215.67	0.11	4.057E-5 (1.9)	5.795E-6 (14)	7.876E-6 (21)
<u>22a</u>	225.32	0.13	8.283E-5 (1.2)	1.235E-5 (14)	1.499E-6 (32)
<u>22a</u>	235.01	0.12	1.572E-4 (1.1)	2.548E-5 (6.8)	3.760E-5 (8.9)
<u>22a</u>	244.84	0.18	3.056E-4 (1.5)	5.537E-5 (16)	7.838E-5 (12)
<u>22a</u>	255.09	0.11	5.971E-4 (1.1)	1.191E-4 (11)	1.690E-4 (9.1)
<u>22a</u>	265.04	0.12	1.149E-3 (1.1)	2.527E-4 (7.5)	3.353E-4 (6.9)

Substrat	T (°C)	s	k ₁₁ (‰-Schbr.)	k ₁₂ (‰-Schbr.)
<u>22a</u>	206.91	0.11	1.555E-7 (*)	6.760E-7 (*)
<u>22a</u>	215.67	0.11	4.218E-7 (*)	7.305E-7 (*)
<u>22a</u>	225.32	0.13	1.178E-6 (*)	1.179E-6 (*)
<u>22a</u>	235.01	0.12	2.650E-6 (*)	3.183E-10 (*)
<u>22a</u>	244.84	0.18	7.630E-6 (*)	6.294E-8 (*)
<u>22a</u>	255.09	0.11	1.490E-5 (*)	2.664E-9 (*)
<u>22a</u>	265.04	0.12	3.772E-5 (*)	9.341E-10 (*)

Substrat	T (°C)	s	k ₄ (‰-Schbr.)	k ₅ (‰-Schbr.)	k ₁₁ (‰-Schbr.)	k ₁₂ (‰-Schbr.)
<u>22c</u>	235.00	0.07	9.023E-6 (4.6)	2.062E-5 (3.6)	4.890E-7 (*)	4.427E-7 (*)
<u>22c</u>	245.12	0.07	2.136E-5 (7.1)	4.891E-5 (3.3)	4.953E-6 (*)	1.178E-6 (*)
<u>22c</u>	255.16	0.15	5.125E-5 (3.8)	1.076E-4 (7.0)	5.221E-5 (*)	2.577E-14 (*)
<u>22c</u>	264.94	0.17	1.003E-4 (13)	2.332E-4 (5.7)	2.109E-4 (*)	2.678E-9 (*)
<u>22c</u>	274.93	0.12	2.433E-4 (12)	4.513E-4 (6.3)	3.985E-4 (*)	2.917E-12 (*)

*) Schwingungsbreite größer 50%

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich nachfolgende Arrheniusgleichungen. Die angegebenen Fehler sind einer gewichteten "least-square"-Analyse entnommen und basieren auf einer Vertrauensgrenze von 95%.

$$\begin{aligned}
 k_1 &= (2.88 \pm 1.82) \cdot 10^{11} \cdot \exp - ((35.47 \pm 0.6) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_2 &= (2.39 \pm 1.19) \cdot 10^{11} \cdot \exp - ((34.89 \pm 0.5) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_3 &= (5.88 \pm 5.71) \cdot 10^{12} \cdot \exp - ((40.33 \pm 1.0) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_4 &= (2.63 \pm 7.15) \cdot 10^{14} \cdot \exp - ((45.26 \pm 2.6) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_5 &= (7.06 \pm 11.9) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((43.08 \pm 1.7) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_6 &= (2.97 \pm 1.33) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((41.49 \pm 0.5) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_9 &= (1.67 \pm 24.3) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((41.46 \pm 6.6) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1} \\
 k_{10} &= (9.04 \pm 10.2) \cdot 10^{12} \cdot \exp - ((40.44 \pm 1.1) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Die mit den Arrhenius-Gleichungen ermittelten Aktivierungsparameter sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22: Aktivierungsparameter der Umlagerung von 22

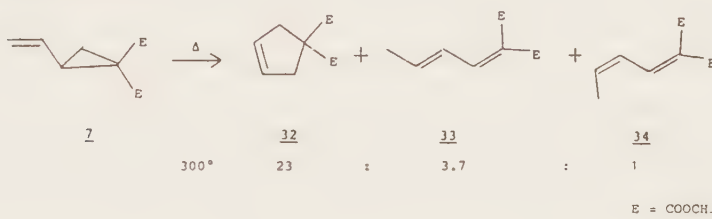
Reaktion	T _m (°C)	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/mol/K)
<u>22a</u> → <u>30</u>	235	34.46 ± 0.6	- 9.15 ± 1.2
<u>22b</u> → <u>30</u>	230	33.88 ± 0.5	- 9.50 ± 1.0
<u>22a</u> → <u>22c</u>	235	39.32 ± 1.0	- 3.16 ± 1.9
<u>22c</u> → <u>22a</u>	255	44.21 ± 2.6	+ 4.32 ± 4.9
<u>22c</u> → <u>22d</u>	255	42.03 ± 1.7	+ 1.71 ± 3.2
<u>22d</u> → <u>22c</u>	230	40.47 ± 0.5	+ 0.09 ± 0.3
<u>22b</u> → <u>22a</u>	230	40.46 ± 6.6	- 1.07 ± 3.0
<u>22a</u> → <u>22b</u>	235	39.43 ± 1.1	- 2.30 ± 2.2

5.7. Kinetik der Thermolyse von

2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (7)

Die Thermolyse der thermischen Umlagerung von 7 wurde im Temperaturbereich von 270° bis 320°C gegen Indan als internem Standard verfolgt. Die Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch (s. exp. Teil kap. 9.4.3). Das Verhältnis der drei Reaktionsprodukte 32, 33 und 34 ist zeitinvariant, womit ein System paralleler Reaktionen nahegelegt wird.

Reaktionsschema 6



Die nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 23 aufgeführt. Da die Nebenprodukte (33, 34) aufgrund ihrer geringen Konzentration und der gaschromatographischen Eigenschaften (Abflachung der Peaks, Tailing, keine Grundlinientrennung s. GC. Kap. 9.4.3) nicht mit der gleichen Präzision wie 7 und 32 bestimmt werden konnten, werden in Tabelle 23 nur die Summe ($k_{7 \rightarrow 33+34}$) ihrer Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt.

Tabelle 23 : Geschwindigkeitskonstanten für die Kinetik von 7

T (°C)	$k_{7 \rightarrow 32}$	$k_{7 \rightarrow 33+34}$
270.44	2.145 E-5	4.114 E-6
280.30	4.485 E-5	9.302 E-6
289.95	9.024 E-5	1.998 E-5
300.10	1.849 E-4	4.030 E-5
310.35	3.717 E-4	8.223 E-5
320.96	7.359 E-4	1.772 E-4

Die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten läßt sich durch folgende Arrheniusgleichungen beschreiben.

$$k_{7 \rightarrow 32} = (2.69 \pm 0.5) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((45.02 \pm 0.2) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

$$k_{7 \rightarrow 33+34} = (4.86 \pm 5.2) \cdot 10^{13} \cdot \exp - ((47.42 \pm 1.2) \text{ kcal/RT}) \text{ s}^{-1}$$

Die angegebenen Fehler sind einer "least-square"-Analyse entnommen und beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%. Hieraus ergeben sich nachfolgende Aktivierungsparameter:

Tabelle 24: Aktivierungsparameter der Umlagerung von 7

Reaktion	T _m (°C)	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/mol/K)
<u>7</u> → <u>32</u>	295	43.89 ± 0.2	- 0.36 ± 0.3
<u>7</u> → <u>33+34</u>	295	46.29 ± 1.2	+ 0.82 ± 2.1

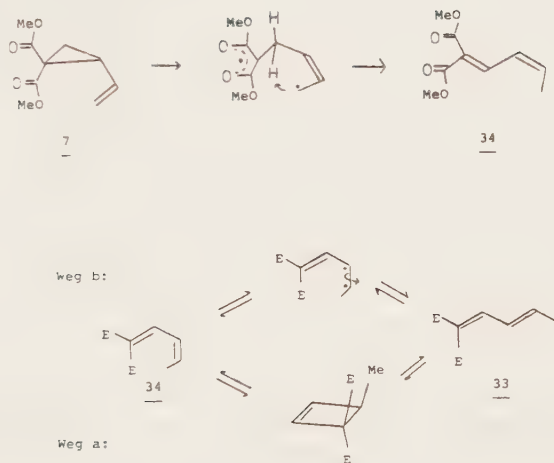
Während die Bildung des Cyclopentenderivates 32 durch die bekannte Vinylcyclopropan-Cyclopenten Umlagerung⁶⁾ erklärt werden kann, ist die der Olefine 33 und 34 nicht ohne weiteres verständlich, da bei keinem anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Vinylcyclopropansystem eine vergleichbare Nebenreaktion beobachtet wurde.

Eine mögliche Erklärung bietet der in Schema 15 aufgeführte Reaktionsmechanismus. Aus dem primär durch Öffnung des Dreirings gebildeten 1,3-Diradikal kann 34 durch 1,4-H-Abstraktion entstehen und durch Isomerisierung der cis-Doppelbindung einen Zugang zur trans-Verbindung 33 eröffnen.

Grundsätzlich kann die reversible cis-trans-Isomerisierung von 1,3-Olefinen über zwei unterschiedliche Zwischenstufen (siehe Schema 15, Weg a) bzw. Weg b)) formuliert⁴⁸⁾ werden.

Nimmt man den von Schmidt⁴²⁾ für die cis-trans Isomerisierung des 1,3-Pentadiens bestimmten Wert von 53 kcal/mol, so liegt dieser Wert um 5.5 kcal/mol über dem, der für die Bildung der Olefine 33 und 34 bestimmt wurde.

Schema 15:

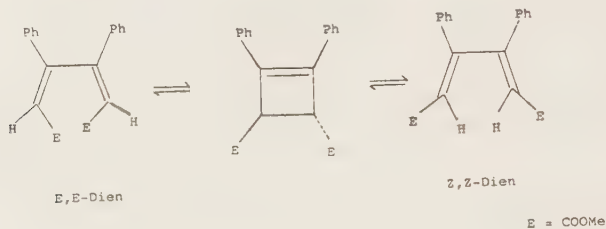


Da das Verhältnis **33** zu **34**, wie oben erwähnt, zeitinvariant ist, also die Einstellung des Isomerengleichgewichts schon erfolgt ist, sollte die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung unterhalb von 47 kcal/mol liegen. Für Weg b) wäre somit eine Erniedrigung der Aktivierungsbarriere um mehr als 5.5 kcal/mol erforderlich, was die diradikalische Zwischenstufe unwahrscheinlich werden läßt.

Eine mechanistische Alternative bietet die über das Cyclobuten verlaufende geometrische Isomerisierung der Diene. Frey und Mitarbeiter⁴⁹⁾ formulieren die cis-trans Isomerisierung von 2,3-Dimethyl-1,3-pentadien über ein intermediäres 1,2,3-Trimethylcyclobuten und ermittelten hierfür eine Aktivierungsenergie von 43.9 kcal/mol.

Eine noch geringere Aktivierungsenergie wurde von Dalrymple und Russo⁵⁰⁾ für das 3,4-Diphenylmuconsäuredimethylester-System gefunden (E,E-Dien →

Cyclobutenderivat Ea: 26 kcal/mol, Cyclobutenderivat $\rightarrow$ Z,Z-Dien Ea: 31 kcal/mol s. u.). Hierbei konnte die Cyclobutenzwischenstufe sogar isoliert und identifiziert werden.



Inwieweit diese Ergebnisse auf die in Schema 15 beschriebene geometrische Isomerisierung übertragen werden können, ist anhand des verfügbaren kinetischen Materials nicht überprüfbar. Die Formulierung der Isomerisierungsreaktion über das 4-Methyl-3,3-dicarbonsäuredimethylester-cyclobuten sollte jedoch eine mögliche Erklärung bieten.

Weitere Untersuchungen in diese Richtung wurden nicht unternommen, da die eigentlich interessierende Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung gut bestimmt werden konnte.

6. Hydrierwärmen

In Hinblick auf die eingangs gestellte Forderung, einer Separierung des Substituenteneffekts in Grund- und Übergangzustandseffekte, sollte der Grundzustandseffekt durch die Bestimmung der Hydrierwärmen ermittelt werden. Die Apparatur sowie die Methode der Messung sind in der Literatur⁵¹⁾ beschrieben.

Die Hydrierung der Vinylcyclopropanderivate 7, 15a(cis), 15b(trans), 19a(cis), 19b(trans) sowie 69¹⁹⁾ verlief mit Ausnahme von 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (7) nicht einheitlich. Die jeweiligen Produktzusammensetzungen sind in Tabelle 25 und die Ergebnisse der Hydrierwärmemessungen in Tabelle 26 zusammengestellt.

Bei der Auswertung der Messungen 2 bis 7 wurde die Tatsache genutzt, daß die Produktzusammensetzung eine Abhängigkeit vom Katalysator zeigt. Dies ermöglichte mit Hilfe eines Satzes linearer Gleichungen, die gemessene Gesamtenergie in eine Hydrierwärme zum trans(51b)- bzw. cis(51a)-2-Ethylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester und zum vollständig geöffneten Capronsäuremethylester (48) aufzuspalten.

Wie die Tabelle 25 zeigt, wird bei der Hydrierung der mono-Nitril-substituierten Cyclopropanderivate 19a und 19b nur eine geringe Abhängigkeit vom verwendeten Katalysatorsystem beobachtet, was eine Auswertung unter Verwendung eines Gleichungssystems nicht ermöglichte.

Um dennoch einen Wert für die Hydrierung eines mono-Nitril-substituierten Vinylcyclopropan angeben zu können, muß eine Abschätzung für die Reaktionswärme der Überführung von 1-Cyano-2-vinylcyclopropan in das 1-Cyano-2-ethylcyclopropan vorgenommen werden.

Als geeignet erscheint der in Tabelle 26 (s. Messung 2,3,4) aufgeführte Wert von 30.15 kcal/mol für die Hydrierung des trans-2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylesters (15b) zum trans-2-Ethylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (51b). Unter Vernachlässigung eines möglichen Einflusses des Ester-Substituenten auf die Hydrierwärme der Vinyl-Doppelbindung erhält man für die Hydrierung des trans-1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19b) zum Capronsäurenitril (54) eine Reaktionswärme von -62.2 kcal/mol (s. Tabelle 26 Messung 11).

Tabelle 25: Prozentuale Produktzusammensetzung der Hydrierwärmemessungen

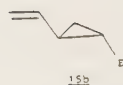
Produktzusammensetzung (%)



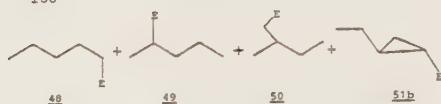
1) Pd/C
Pd/C



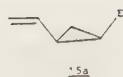
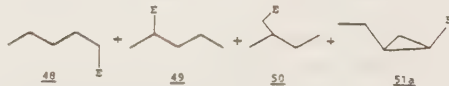
100
100



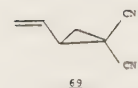
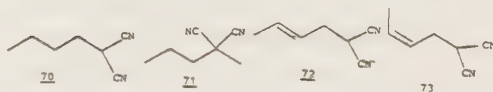
2) Rh/C
3) Pd/C
4) Rh/C



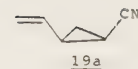
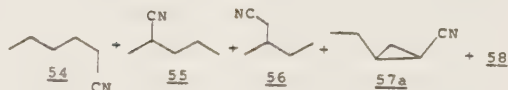
5) Pd/C
6) Rh/C
7) Pd/C



8) Pt/Mohr
9) Pt/Mohr
10) Pt/Mohr



11) Pd/Mohr
12) Pt/Mohr



13) PdBaSO₄
14) Pt/Mohr

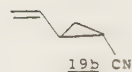
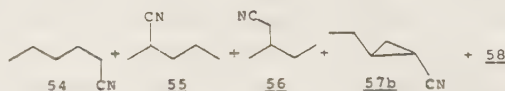
58: HexylaminE=COOCH₃

Tabelle 26: Hydriswärmmedaten von 7, 15a, 15b, 19a und 69 in Ethanol bei 25°C

Messung	Sub.	Titr. Geschw. (mol/s 10 ⁷)	Katalysator Typ (g)	H ₂ -Verbrauch (mol/s 10 ⁶)	Energie ^{b)} (mcal/s)	- ΔH ^{a)} (kcal/mol)	- ΔH ^{m)} (kcal/mol)	- ΔH ^{m)} (kcal/mol)
1)	<u>7</u>	0.6562	A 0.0799	0.1302	4.1286	62.11		
	<u>7</u>	0.6562	A 0.1562	0.1318	4.1651	62.65	62.38	
2)	<u>15b</u>	0.9096	B 0.1473	0.1006	3.0781	33.55		^{g)}
3)	<u>15b</u>	0.8113	A 0.1041	0.1241	3.8766	47.37	60.11	30.10
4)	<u>15b</u>	0.9664	B 0.1003	0.1096	3.2559	33.40	60.03	30.20
5)	<u>15a</u>	1.0560	A 0.1628	0.1657	5.2073	49.01		^{h)}
6)	<u>15a</u>	1.0640	B 0.1820	0.1163	3.5528	33.19	61.43	30.40
7)	<u>15a</u>	0.9047	A 0.1589	0.1426	4.4896	49.32	62.68 ^{f)}	30.29 ^{h)}
8)	<u>69</u>	1.1260	C 0.1558	0.1732	5.7427	50.07	64.38 ⁱ⁾	
9)	<u>69</u>	1.1010	C 0.2119	0.2047	6.5523	58.42	68.10 ⁱ⁾	
10)	<u>69</u>	1.0450	C 0.2457	0.1999	6.3221	59.39	67.74 ⁱ⁾	
11)	<u>19a</u>	1.3240	D 0.1560	0.1500	4.6480	34.72	62.20 ^{j)}	

Legende:

Katalysatoren: A: Pd/C; B: Rh/C; C: Pt/Möhr; D: Pd/Möhr

a) bezogen auf Elmasse, Produktzusammensetzung siehe Tabelle 25

b) die Werte sind noch mit folgenden Eichfaktoren zu multiplizieren: Messung (1): 0.9871, (2-4): 0.9913, (5-7): 0.9939, (8-10): 0.9817, (11): 0.9891

c) korr. auf die Reaktion 15b nach 48 unter Heranziehen der Messungen 2+3 und der In Fußnote k) aufgeführten Bildungsenthalpiend) korr. auf die Reaktion 15b nach 48 unter Heranziehen der Messungen 3+4 und der In Fußnote k) aufgeführten Bildungsenthalpiene) korr. auf die Reaktion 15a nach 48 unter Heranziehen der Messungen 5+6 und der In Fußnote k) aufgeführten Bildungsenthalpienf) korr. auf die Reaktion 15a nach 48 unter Heranziehen der Messungen 6+7 und der In Fußnote k) aufgeführten Bildungsenthalpieng) Hydriswärme für die Reaktion 15b nach 51bh) Hydriswärme für die Reaktion 15a nach 51ai) korr. auf die Reaktion 69 nach 70 unter Berücksichtigung der In Fußnote l) aufgeführten Bildungsenthalpienj) korr. auf die Reaktion 19a nach 54 unter Berücksichtigung der In Fußnote k) aufgeführten Bildungsenthalpienk) Bildungsenthalpien in kcal/mol: 48: -118.0155) nach Inkrementen⁵²⁾; 49: -120.24; 50: -120.71; 54: -2.5; 55: -4.5; 56: -4.7l) Bildungsenthalpien in kcal/mol⁵²⁾ 53): 70: + 35.31; 71: + 32.58; 72: + 62.52; 73: + 63.52 (s. exp. Teil Kap. 9.5)

m) auf im einzelnen definierte Reaktionen bezogene Hydriswärmen

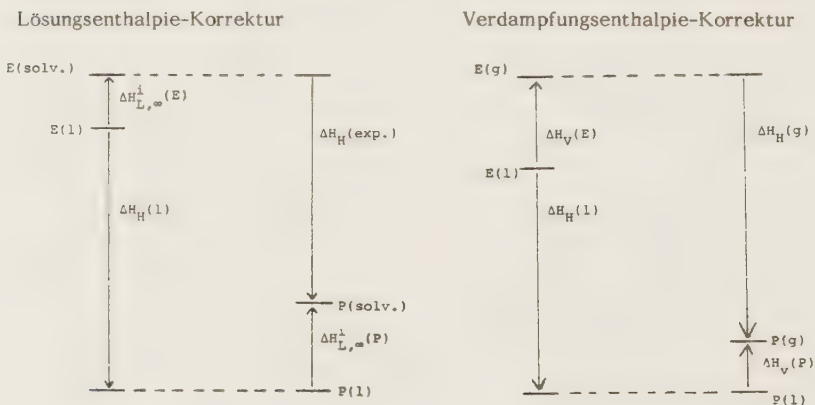
Aufgrund der bekannten Analogie⁵⁴⁾ von Dreiringen und Olefinen, sollte abschließend der Einfluß eines π -Akzeptorsubstituenten auf die olefinische Doppelbindung untersucht werden.

Als Substrate (s. exp. Teil) dienten trans-2-Pentennitril (74), trans-3-Pentennitril (75) und 4-Pentennitril (76), die durch katalytische Hydrierung einheitlich in Valeronitril (77) überführt werden konnten.



Die Ergebnisse der Hydrierwärmemessungen sind in Tabelle 27 zusammengestellt. Die hierbei vorgenommen Korrekturen der Lösungs- bzw. die der Verdampfungsenthalpien wurden entsprechend den unten aufgeführten Enthalpiediagrammen durchgeführt.

Abbildung 12: Diagramm zur Verdeutlichung von Lösungs- bzw. Verdampfungsenthalpie-Korrekturen



E = Olefin, P = Alkan, l = liquid (reine Substanz),
g = gas (reine Substanz), solv. = Substanz in Lösung

Tabelle 27: Hydrirwärmedaten von 74, 75 und 76 in Ethanol bei 25°C

Sub.	Titrl. Geschw. (mol/s 10 ⁷)	Katalysator ^a (g)	H ₂ -Verbrauch (mol/s 10 ⁶)	Energie ^b (meal/s)	- ΔH ^b (kcal/mol)	- ΔH ^c (kcal/mol)	- ΔH ^d (kcal/mol)
<u>74</u>	0.1951	0.1415	0.1966	5.6160	28.56	28.55	28.86
<u>74</u>	0.1951	0.1467	0.1907	5.4481	28.56	28.55	28.86
<u>74</u>	0.1951	0.1521	0.1972	5.6289	28.55	28.54	28.85
<u>75</u>	0.1914	0.1579	0.1931	5.6168	29.09	29.47	29.75
<u>75</u>	0.1914	0.1703	0.1910	5.5733	29.19	29.57	29.85
<u>75</u>	0.1914	0.1816	0.1907	5.5619	29.17	29.55	29.83
<u>76</u>	0.1964	0.1428	0.1976	6.1970	31.36	31.73	31.75
<u>76</u>	0.1964	0.1452	0.1984	6.1882	31.19	31.56	31.58

Legende:

a) Katalysator: Pd/Mohr

b) die Werte sind noch mit folgendem Eichfaktor zu multiplizieren: 0.9939

c) korr. um die Differenz der "ersten Lösungswärme" von Edukt und Produkt⁵¹, $\Delta H_{L,\infty}^I$ in kcal/mol: 74: + 1.249;
74: + 1.085; 75: + 0.6877; 76: + 0.6877 (da die Doppelbindung in 76 ebenso wie in 75 nicht in Konjugation zur
 Nitrilgruppe angeordnet ist, wurde für 76 die Lösungswärme von 75 zur Korrektur eingesetzt).

z.B.: $\Delta H_C = -28.56 - 0.9939 + (1.085 - 1.249) = -28.55$

d) korr. um die Differenz der Verdampfungsenthalpien von Produkt und Edukt, ΔH_V^{55} in kcal/mol: 74: + 10.42;
74: + 10.73; 75: + 10.7; für 76 berechnet anhand des bekannten Siedepunktes⁵⁷ ($t_{Spd.} (76) \approx 140^\circ C$) nach
 folgender Beziehung⁵⁶): $\Delta H_V (7.6) = 5.4 + 0.036 \cdot t_{Spd.} = 10.44$ (kcal/mol)

z.B.: $\Delta H_D = -28.55 + (10.42 - 10.73) = -28.86$ kcal/mol

An einem zweiten System sollten für 1,1-Dinitril-substituierte Olefine analoge Untersuchungen vorgenommen werden. Das Ergebnis von Vorversuchen für die Substrate 1,1-Dicyano-1-penten (78) und trans-1,1-Dicyano-3-penten (72) ist in Tabelle 28 und 29 aufgeführt. Die Tabelle macht deutlich, daß eine Hydrierung dieser Verbindungen ohne Massenverlust nur mit Pt-Mohr als Katalysator möglich war. Die Addition von Wasserstoff erfolgte unter den gewählten Reaktionsbedingungen (4 mg Subtrat, Kat. s. Tabelle 28, 29), jedoch sehr langsam, so daß eine kalorimetrische Hydrierwärmebestimmung nicht möglich war. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Tatsache, daß bei der Hydrierung von 1,1-Dicyano-2-vinylcyclopropan (69) die ungesättigten Verbindungen trans(72)- und cis(73)-1,1-Dicyano-3-penten als Reaktionsprodukte nachgewiesen wurden.

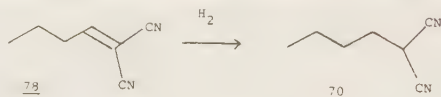


Tabelle 28: Hydrierung von 1,1-Dicyano-1-penten (78)

Reaktionszeit	<u>78</u>	<u>70</u>	Katalysator	Massenverlust
60 min	17 %	83 %	19.7 mg Pt/C	61 %
40 min	38 %	62 %	7.3 mg Pt/C	27 %
45 min	2 %	98 %	5.9 mg Pt/Mohr	0 %
2 min	24 %	76 %	7.8 mg Pd/Mohr	70 %
2 min	8 %	93 %	14.0 mg Pd/C	45 %
50 min	48 %	52 %	14.0 mg Rh/C	27 %
6 min	0 %	100 %	20.0 mg Pd/BaSO ₄	80 %

Tabelle 29: Hydrierung von trans-1,1-Dicyano-3-penten (72)

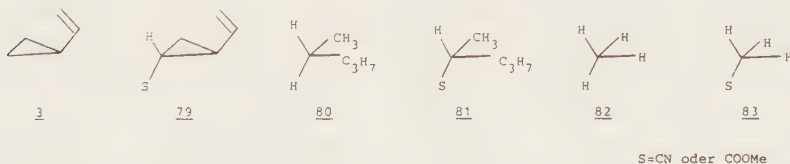
Reaktionszeit	<u>72</u>	<u>70</u>	Katalysator	Massenverlust
22 min	0 %	100 %	20.0 mg Pt/C	42 %
31 min	14 %	86 %	5.7 mg Pt/Mohr	0 %
2 min	2 %	98 %	3.7 mg Pd/Mohr	80 %

7. Diskussion

7.1. Grundzustands-Substituenteneffekt

Wie in der Einleitung dargestellt wurde, verlangt eine Diskussion von Substituenteneffekten eine Aufteilung in Grundzustands (SE_{GZ})- und Übergangszustandseffekt ($SE_{ÜZ}$).

Bezüglich des Grundzustandseffekts stellt sich die Frage, wie das Vinylcyclopropan-System durch den Einbau von einer bzw. zwei Nitril- oder Estergruppen beeinflusst wird. Hierbei ist natürlich nicht die Änderung der Bildungsenthalpien als solche von Interesse, sondern nur in bezug auf ein bestimmtes Bezugssystem. Die Wahl dieses Bezugssystems ist nicht frei von Willkür. Im Fall des Vinylcyclopropans könnte man ein entsprechend substituiertes sekundäres Kohlenstoffgerüst als mögliches Bezugssystem wählen, und diese Wahl ist auch von Hoffmann⁴⁾ im Falle der Diskussion der Fluor-Effekte getroffen worden.



Der Substituenteneffekt im Falle einer Monosubstitution ergibt sich dann zu:

$$- SE_{GZ} = \Delta H_f^0(\underline{3}) - (\Delta H_f^0(\underline{79}) - (\Delta H_f^0(\underline{81}) - \Delta H_f^0(\underline{80})))$$

Da aber auch der Substituent in 81 durch die Methyl- bzw. Propenylgruppe beeinflusst wird, resultiert bei Verwendung des Bezugssystems 80, 81 kein Substituenteneffekt, der allgemein vergleichbar und für eine Strukturdiskussion generell geeignet erscheint.

Um dies zu erreichen, hat man in den letzten Jahren als allgemein verbindliches Bezugssystem das Methan bzw. ein entsprechend substituiertes Derivat (83) eingeführt⁵⁸⁾. Dieser Entwicklung folgend, wird in der vorliegenden Arbeit der Grundzustandseffekt durch

$$- SE_{GZ} = \Delta H_f^O(3) - (\Delta H_f^O(79) - (\Delta H_f^O(83) - \Delta H_f^O(CH_4)))$$

definiert. Bei dieser Definition beschreibt ein negativer SE_{GZ} -Wert einen stabilisierenden, ein positiver SE_{GZ} -Wert einen destabilisierenden Einfluß des Substituenten.

Aufgrund dieses letztgenannten Bezugssystems ergeben sich mit den in der nachfolgenden Tabelle 30 aufgeführten Bildungsenthalpien die in Tabelle 31 zusammengestellten Grundzustands-Substituenteneffekte.

Tabelle 30: Standardbildungsenthalpien (ΔH_f^O) und Hydrierwärmen (ΔH_H) für die Berechnung des Grundzustandseffekts (SE_{GZ}) in kcal/mol

Substrat	ΔH_H	ΔH_f^O ^{a)}	Hydrierprodukt	ΔH_f^O ^{b)}
<u>3</u>	- 65.5 ⁴⁾	+ 30.4	Pentan	- 35.1 ⁶⁰⁾
<u>15b</u>	- 60.07	- 57.9	<u>48</u>	- 118.01 ⁵⁵⁾
<u>15a</u>	- 62.06	- 56.0	<u>48</u>	- 118.01 ⁵⁵⁾
<u>7</u>	- 62.4	- 144.0	<u>44</u>	- 206.4 e)
<u>19a</u>	- 62.2 ^{d)}	+ 59.7	<u>54</u>	- 2.5 c)
<u>69</u>	- 67.3	+ 102.6	<u>70</u>	+ 35.3 c)
<u>74</u>	- 28.9	+ 31.4 (28.6 ⁵⁵⁾)	<u>77</u>	+ 2.51 ⁵⁵⁾
<u>75</u>	- 29.8	+ 32.3 (30.3 ⁵⁵⁾)	<u>77</u>	+ 2.51 ⁵⁵⁾
<u>76</u>	- 31.7	+ 34.2	<u>77</u>	+ 2.51 ⁵⁵⁾

ΔH_f (kcal/mol): Methan: -17.9⁶⁰⁾, CH_3COOCH_3 : -98.78⁵⁵⁾; CH_3CN : +15.4⁵⁵⁾; $CH_2(CN)_2$: +63.5⁶⁰⁾; $CH_2(COOCH_3)_2$: -182.50^{e)}; 1-Buten: -0.2; ⁶⁰⁾; tr.-2-Buten: -2.99⁶⁰⁾

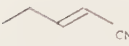
Legende:

- a) berechnet unter Verwendung der aufgeführten Hydrierwärmen und der Bildungsenthalpien des jeweiligen Hydrierproduktes.
- b) Bildungsenthalpie der Hydrierprodukte
- c) siehe Tabelle 26 in Kap. 6, Hydrierwärmen
- d) abgeschätzt siehe Kap. 6, Hydrierwärmen
- e) berechnet mit Gruppeninkrementen nach Literatur 55)

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die zur Berechnung benötigten Bildungsenthalpien der Hydrierprodukte teilweise nicht experimentell bestimmt wurden, sondern berechnete Werte darstellen, die mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sein können.

Bei den Pentennitrilen 74 und 75 liegen die über die Hydrierwärmen berechneten Standardbildungsenthalpien (Werte in Klammern s. Tab. 30) tendentiell höher als die mittels Verbrennungskalorimetrie bestimmten Werte.

Tabelle 31: Grundzustands-Substituenteneffekt im Vinylcyclopropan- bzw. Pentennitrilsystem in kcal/mol

	SE_{GZ}		SE_{GZ}
	- 4.0 *		- 5.5 *
<u>19a</u>		<u>15a</u>	
			- 7.4 *
		<u>15b</u>	
	- 9.2 *		- 9.8
<u>69</u>		<u>7</u>	
	- 1.7		+ 2.0
<u>74</u>		<u>75</u>	
			+ 1.1
		<u>76</u>	
		E=COOMe	

Aus den in Tabelle 31 aufgeführten Werten wird ersichtlich, daß sowohl die Ester- als auch die Nitril-Gruppe den Grundzustand des Vinylcyclopropan-Systems stabilisieren, wie es die Vorhersage von Günther und Hoffman³⁾ für π -Akzeptor-Substituenten verlangt.

Erwartungsgemäß zeigt sich bei den disubstituierten Verbindungen 7 und 69

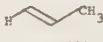
ein Effekt, der fast den doppelten Wert der mono-substituierten Vinylcyclopropane 15a, 15b und 19a ausmacht.

Im Hinblick auf den nicht einheitlichen Verlauf der Hydrierung von 19a, 69, 15a und 15b sind die für diese Verbindungen abgeleiteten Substituenteneffekte jedoch nur von eingeschränkter Aussagekraft, was durch die Markierung mit einem Stern angedeutet werden soll. Unbeschadet dieser Einschränkung entspricht der Trend des Grundzustandseffekts bei 15a und 15b den Erwartungen; die sterische Behinderung des Substituenten verringert in 15a seinen stabilisierenden Einfluß.

Für die drei Pentennitrile (74, 75, 76) zeigt sich nur im Falle einer Konjugation mit der Doppelbindung (74) ein stabilisierender Einfluß der Nitrilgruppe. In den beiden nicht konjugierten Fällen ergibt sich ein destabilisierender Effekt von 2.0 bzw. 1.1 kcal/mol.

Für die Diskussion der obigen Effekte ist der Vergleich mit den in Tabelle 32 aufgeführten Substituenteneffekten instruktiv, wobei es sich auch hier um auf Methan bezogene Werte handelt.

Tabelle 32: Bildungsenthalpien und Grundzustands-Substituenteneffekte in kcal/mol

						SE _{GZ}
ΔH_F^0 :	 60.90 a)	 4.88 ⁶⁰⁾	 44.39 ⁶⁰⁾	 H-CH ₃		- 6.27
ΔH_F^0 :	 18.12 ⁶⁰⁾	 4.88	 4.88	 H-CH ₃		- 9.54
ΔH_F^0 :	 30.4	 12.73 ⁶⁰⁾	 4.88	 H-CH ₃		- 5.1

a) berechnet mit Hydrierwärme nach Lit. 59)

Wie aus Tabelle 32 zu erkennen ist, ist die konjugative Stabilisierung einer Doppelbindung durch eine Dreifachbindung weit geringer (3,27 kcal/mol) als durch eine zweite Doppelbindung. Für diesen Effekt ist die Abstoßung der orthogonal angeordneten π -Elektronen verantwortlich gemacht worden, der auch die hohe Bildungsenthalpie von Allen erklären könnte⁶¹). Der gleiche Effekt könnte auch den nur sehr kleinen Substituenteneffekt der Nitrilgruppe in 74 verständlich machen. Auch hier haben wir orthogonale π -Elektronen vorliegen, die eine inhärent abstoßende Wirkung aufeinander ausüben.

Wenn diese Interpretation zutrifft, ist der erhöhte Substituenteneffekt der Nitrilgruppe auf den Dreiring nicht verwunderlich. Wie ein Vergleich mit dem Vinylcyclopropan zeigt (s. Tab. 32), ist die Stabilisierung durch die Vinyl- und Nitril-Gruppe vergleichbar.

Überraschend ist die Beobachtung einer Destabilisierung durch die Nitrilgruppe in 75 und 76. Unsere Vorstellung geht davon aus, daß eine Methylengruppe elektronische Wechselwirkungen unterbindet. Die hier vorgelegten Messungen, die in bezug auf 74, 75 und 76 eine hohe Zuverlässigkeit zeigen, machen deutlich, daß diese Vorstellungen nicht ganz zutreffen. Sie stehen in gutem Einklang mit quantenmechanischen Rechnungen von Schleyer⁶²), der den Unterschied in der Hydrierwärme von 74 und 75 zu 1,4 kcal/mol (exp. 1,0 kcal/mol) berechnet hat.

7.2 Übergangszustands-Substituenteneffekt

Wie in der Einleitung dargelegt, ergibt sich der Übergangszustands-Substituenteneffekt aus der Differenz von experimentellem und Grundzustands-Substituenteneffekt.

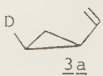
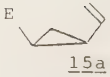
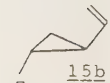
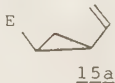
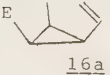
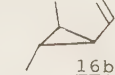
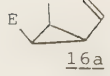
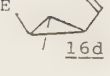
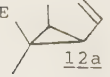
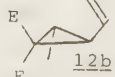
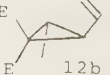
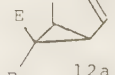
$$SE_{\ddot{U}Z} = SE_{exp.} - SE_{GZ}$$

In der vorliegenden Arbeit werden drei Typen von Umlagerungen untersucht.

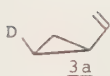
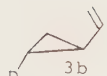
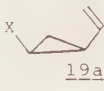
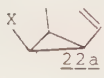
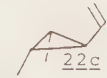
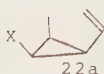
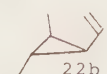
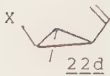
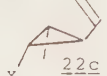
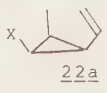
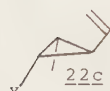
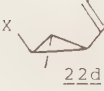
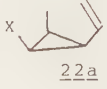
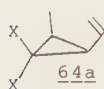
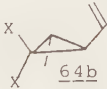
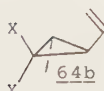
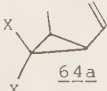
- geometrische Isomerisierung
- Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung und
- Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebung

Im Hinblick auf die unterschiedlichen Mechanismen dieser Reaktionen bzw. die unterschiedlichen Geometrien der Intermediate sollen diese getrennt diskutiert werden. In Tabelle 33 sind die Aktivierungsenthalpien der in dieser Arbeit analysierten geometrischen Isomerisierungen von substituierten Vinylcyclopropanen mit dem als Referenzsystem dienenden 1-Deuterio-2-vinylcyclopropan⁶³⁾ aufgelistet.

Tabelle 33: Substituenteneffekt auf die geometrische Isomerisierung
in kcal/mol ($\Delta H^\ddagger(250^\circ\text{C})$)

		$\Delta H^\ddagger$	$SE_{\text{exp.}}$	SE_{GZ}	$SE_{\text{ÜZ}}$
	$\rightarrow$		47.16	--	--
	$\rightarrow$		43.11+/-0.4	- 4.1	- 9.6
	$\rightarrow$		44.15+/-1.0	- 3.0	- 10.4
	$\rightarrow$		43.48+/-5.3	- 3.7	- 9.2)
	$\rightarrow$		44.01+/-0.8	- 3.2	- 8.7
	$\rightarrow$		48.22+/-1.8	(+ 1.1	- 4.4)
	$\rightarrow$		45.28+/-11.6	(- 1.9	- 7.4)
	$\rightarrow$		37.34+/-0.3	- 9.8	- 19.6
	$\rightarrow$		39.90+/-0.6	- 7.3	- 17.1

Fortsetzung Tabelle 33:

		$\Delta H^\ddagger$	$SE_{\text{exp.}}$	SE_{GZ}	$SE_{\text{ÜZ}}$	
	$\rightarrow$		47.16	--	--	--
	$\rightarrow$		40.37+/-0.2	- 6.8	- 4.0	- 10.8
	$\rightarrow$		40.59+/-0.1	- 6.6	- 4.0	- 10.6
	$\rightarrow$		39.29+/-1.0	- 7.9	- 4.0	- 11.9
	$\rightarrow$		39.40+/-1.1	(- 7.8	- 4.0	- 11.8)
	$\rightarrow$		40.44+/-0.5	- 6.7	- 4.0	- 10.7
	$\rightarrow$		40.41+/-6.6	(- 6.8	- 4.0	- 10.8)
	$\rightarrow$		42.03+/-1.7	(- 5.1	- 4.0	- 9.1)
	$\rightarrow$		44.21+/-2.6	(- 3.0	- 4.0	- 7.0)
	$\rightarrow$		35.91+/-0.2	- 11.3	- 9.2	- 20.5
	$\rightarrow$		36.72+/-0.2	- 10.4	- 9.2	- 19.6

X=CN

Alle Reaktionen mit Fehlerbreiten größer als 1 kcal/mol sind in Klammern gesetzt und werden für die weitere Diskussion nicht berücksichtigt. Ignoriert man den durch die Methylgruppe bedingten sterischen Effekt, dann ergeben sich folgende mittlere SEÜZ-Werte:

Tabelle 34: Übergangszustands-Substituenteneffekt in kcal/mol

Substituenten	-E	$\begin{array}{c} \diagup E \\ \diagdown E \end{array}$	-CN	$\begin{array}{c} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{array}$
SEÜZ	- 9.7	-18.4	-11.0	-20.1
	E=COOCH ₃			

Auch hier zeigt sich wieder innerhalb der Fehlerbreite eine Additivität der Effekte. Unterstellt man, daß es sich bei obigen Reaktionen um zweistufig verlaufende, diradikalische Prozesse handelt, dann liegt es nahe, die Werte mit Radikalstabilisierungsenergien (RSE) gleichzusetzen. Hierbei wird jedoch unterstellt, daß die Rekombination der intermediären Diradikale keine Aktivierungsenthalpie besitzen.

Wie vorsichtig man bei obiger Schlußfolgerung sein muß, zeigt Tabelle 35, in der die zum Cyclopenten führenden Reaktionen zusammengestellt sind. Nur zwei der 10 Reaktionen haben eine Fehlerbreite kleiner als 1 kcal/mol. Der hier resultierende SEÜZ-Wert ist für das Dinitril mit dem Werte der Tabelle 34 vergleichbar, nicht jedoch für den Di-Ester-Substituenten. Wenn man für diese Reaktion auch einen zweistufigen, diradikalischen Mechanismus annimmt, ist dieses Ergebnis nicht überraschend. Die Cyclopenten Bildung kann nur aus der cisoiden Konformation des Vinylcyclopropans erfolgen, und diese Geometrie ist durch eine cis-ständige Ester Gruppe wesentlich ungünstiger als durch eine räumliche weit geringer anspruchsvolle Nitrilgruppe.

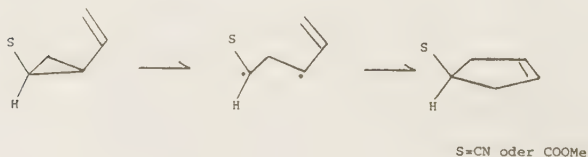
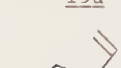
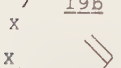
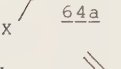


Tabelle 35: Substituenteneffekt auf die Vinylcyclopropan-
Cyclopenten-Umlagerung in kcal/mol ($\Delta H^\ddagger(250^\circ\text{C})$)

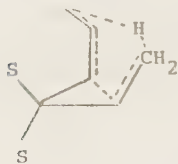
		$\Delta H^\ddagger$	$SE_{\text{exp.}}$	SE_{GZ}	$SE_{\text{ÜZ}}$
	$\rightarrow$	48.56	--	--	--
	$\rightarrow$	42.13+/-3.7	(- 6.4	- 5.5	- 11.9)
	$\rightarrow$	39.62+/-4.3	(- 8.9	- 7.4	- 16.3)
	$\rightarrow$	43.98+/-0.1	- 4.6	- 9.8	- 14.4
	$\rightarrow$	53.03+/-10.4	(+ 4.5	- 9.8	- 5.3)
	$\rightarrow$	44.85+/-1.9	(- 3.7	- 9.8	- 13.5)
	$\rightarrow$	39.99+/-2.1	(- 8.6	- 4.0	- 12.6)
	$\rightarrow$	46.28+/-3.1	(- 2.3	- 4.0	- 6.3)
	$\rightarrow$	37.26+/-0.1 ¹⁹⁾	- 11.3	- 9.2	- 20.5
	$\rightarrow$	38.65+/-2.1	(- 9.9	- 9.2	- 19.1)
	$\rightarrow$	38.80+/-1.9	(- 9.8	9.2	- 19.0)

X=CN, E=COOCH₃

Auch wenn die eingeklammerten Werte nicht als Grundlage verallgemeinerter Betrachtungen dienen können, spiegeln sie jedoch den obigen Trend deutlich wider. Bei den mit Ester substituierten Vinylcyclopropanen besitzt das cis-substituierte Derivat stets die größere Aktivierungsenthalpie. Diese Interpretation macht deutlich, daß die Cyclopenten-Umlagerung zumindest für die Ester keine Aussage bezüglich einer Radikalstabilisierung zuläßt. Der Übergangszustand enthält hier im Vergleich zur Referenzreaktion erhebliche sterische Beiträge.

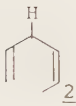
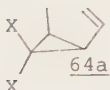
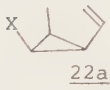
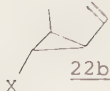
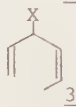
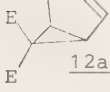
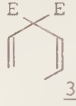
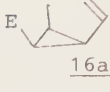
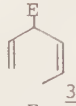
Im Gegensatz zu der geometrischen Isomerisierung und zur Cyclopenten-Bildung zeigen die in Tabelle 36 aufgeführten Homodienyl-Wasserstoffverschiebungen alle eine gegenüber der Referenzverbindung^{5a)} erhöhte Aktivierungsenthalpie. Diese Erhöhung ist nicht oder nur in untergeordnetem Maße Ausdruck einer sterischen Behinderung im Übergangszustand, denn auch die trans-substituierten Derivate zeigen mit den cis-Isomeren vergleichbare Aktivierungsenthalpien.

Die Tatsache, daß alle Substituenten die Aktivierungsenthalpie der Wasserstoffverschiebung anheben, ist auf dem Hintergrund substituentenstabilisierter Grundzustände nicht überraschend. Wie die tendentiell negativen Übergangszustands-Substituenteneffekte zeigen, ist die Grundzustands-Stabilisierung im Übergangszustand nur teilweise verschwunden. Eine geringe Stabilisierung bleibt im Übergangszustand erhalten, was bei dieser konzertierten Reaktion mit einem frühen Übergangszustand in Einklang steht, der noch einen erheblichen Cyclopropancharakter besitzt.



S=CN, COOMe, H

Tabelle 36: Substituenteneffekt auf die Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebung in kcal/mol ($\Delta H^\ddagger(250^\circ\text{C})$)

		$\Delta H^\ddagger$	$SE_{\text{exp.}}$	SE_{GZ}	$SE_{\text{ÜZ}}$	
	$\rightarrow$		30.06	--	--	--
	$\rightarrow$		35.65+/-4.3	(+ 5.6	- 9.2	- 3.6)
	$\rightarrow$		34.43+/-0.6	+ 4.4	- 4.0	+ 0.4
	$\rightarrow$		33.84+/-0.5	+ 3.8	- 4.0	- 0.2
	$\rightarrow$		35.45+/-0.2	+ 5.4	- 9.8	- 4.4
	$\rightarrow$		34.88+/-0.3	+ 4.8	- 5.5	- 0.7
	$\rightarrow$		33.84+/-0.2	+ 3.8	- 7.4	- 3.6

X=CN, E=COOCH₃

Ein ganz analoges Bild hatte Hoffmann⁴⁾ für die Homodienyl-Wasserstoffverschiebung im Falle fluorsubstituierter Vinylcyclopropane abgeleitet, wobei die destabilisierende Wirkung der Substituenten im Übergangszustand noch sichtbar war.

Eine überzeugende Bestätigung dieser Interpretation ergibt sich aus der Tatsache, daß für die Umlagerung von 35 und 29 auch die Rückreaktion, die Bildung der Vinylcyclopropanssysteme aus den 1,4-Hexadienen kinetisch verfolgt werden konnte. Als konzertierte Reaktion muß der Übergangszustands-Substituenteneffekt für Hin- und Rückreaktion identisch sein.



Das Ergebnis ist in Tabelle 37 zusammengestellt. Im Gegensatz zur Hinreaktion sind die hier aufgeführten Homodienyl-Wasserstoffverschiebungen verglichen mit der Referenzsubstanz⁶⁴⁾ 2 nach 1 in ihrer Aktivierungsenthalpie abgesenkt.

Tabelle 37: Substituenteneffekt auf die Homodienyl-Wasserstoffverschiebung in kcal/mol ($\Delta H^\ddagger(250^\circ\text{C})$)

		$\Delta H^\ddagger$	$SE_{\text{exp.}}$	SE_{GZ}	$SE_{\text{ÜZ}}$
	$\rightarrow$		41.6	--	--
<u>2</u>		<u>1</u>			
	$\rightarrow$		34.92 $\pm$ 0.4	- 6.7	+ 2.3
<u>35</u>		<u>12a</u>			- 4.4
	$\rightarrow$		34.45 $\pm$ 0.2	- 7.2	+ 3.6
<u>29</u>		<u>64a</u>			- 3.6

X=CN, E=COOCH₃

Unterstellt man die für die Hinreaktion abgeleiteten Übergangszustands-Substituenteneffekte als richtig, dann ergeben sich für die 1,4-Hexadiene positive Grundzustandseffekte. Wenngleich die experimentelle Überprüfung noch aussteht, so steht diese Forderung in Einklang mit dem für 75 gefundenen Substituenteneffekt.

Substituenteneffekte für die Nitril- und Carbomethoxygruppe sind wiederholt ermittelt worden, meist mit dem Ziel, Radikalstabilisierungsenergien zu gewinnen. So geben Schmidt und Wehrli⁶⁵⁾ Werte von $RSE(CN) = 6.6 \pm 2$ kcal/mol und $RSE(COOR) = 5.5 \pm 2$ kcal/mol an. Da bei der Ermittlung dieser Werte keine Korrektur für die Grundzustandseffekte vorgenommen wurde, sind diese Angaben für eine vergleichende Diskussion nicht geeignet.

Interessanter ist der Vergleich der in Tabelle 34 aufgeführten Werte mit den von Leroy⁵⁸⁾ auf quantenmechanischer Grundlage abgeleiteten Werten. Für die Nitrilgruppe wird hier eine Radikalstabilisierung von 8.4 kcal/mol angegeben, die deutlich unter dem in dieser Arbeit gefundenen Wert von 11.0 kcal/mol liegt. Die Tatsache, daß der experimentelle Wert größer als der berechnete Wert ist, schließt aus, daß der Übergangszustand und das Diradikal nennenswert in ihrer Bildungsenthalpie abweichen. In diesem Fall sollte der experimentelle Effekt kleiner als der berechnete sein.

Damit stellt sich die Frage nach der Zuverlässigkeit der vorliegenden Werte. Diese sind sicher von sehr unterschiedlicher Qualität. Bei den Geschwindigkeitskonstanten und den daraus abgeleiteten Aktivierungsparametern ist dies durch die Fehlerangabe unmittelbar erkennbar. Was die Hydrierwärmen angeht, so sind die für 19a, 69, 15a und 15b gemessenen Werte aufgrund des nicht einheitlichen Verlaufs der Reaktionen mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Dies hat zur Folge, daß auch die hieraus abgeleiteten Bildungsenthalpien dieser Verbindungen einen erheblichen Fehler haben können.

Als zuverlässig dagegen dürfen die Bildungsenthalpien der Olefine 74, 75 und 76 betrachtet werden, da hier zum einen für die Lösungs- und Ver-

dampfungsenthalpie-Korrektur experimentelle Werte vorliegen, und zum anderen für das bei der Hydrierung gebildete Pentannitril 77 ebenfalls eine experimentelle Bildungsenthalpie vorliegt.

Bezüglich 7 ist festzustellen, daß bei dieser Verbindung die Hydrierwärmemessung einheitlich verlaufen ist. Somit stellt der Diester-Wert in Tabelle 34 - wenngleich die Bildungsenthalpie der bei der Hydrierung anfallenden Bezugs substanz (Dimethyl-butylmalonat) nur ein Rechenwert ist - den zuverlässigsten der aufgeführten Werte dar.

Zusammenfassend kann aufgrund der vorliegenden Daten gesagt werden, daß sowohl die Nitril- als auch die Estergruppe einen stabilisierenden Einfluß auf das Cyclopropansystem ausüben, wie es bereits von Günther und Hoffmann vorhergesagt wurde.

Die für diese Stabilisierung angegebenen Größen sollen jedoch keine Absolutwerte darstellen, sondern nur eine Richtung widerspiegeln. Eine genaue Quantifizierung war im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der bereits erwähnten Unsicherheiten bei den Hydrierwärmemessungen bezüglich der Cyclopropansysteme nicht möglich, da diese Messungen von essentieller Bedeutung für die weiteren Aussagen waren, und sich der dort gemachte Fehler - stellenweise vergrößert durch weitere Abschätzungen - zwangsweise in die damit abgeleiteten Größen überträgt.

Ungeachtet dieser Einschränkungen tragen die vorgelegten Ergebnisse jedoch zum Verständnis des Substituenteneffekts am Cyclopropansystem bei, wenngleich einige Punkte auch neue Fragestellungen aufwerfen.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Experimente zum Thermolyseverhalten von mono- und disubstituierten Nitril bzw. Ester-Vinylcyclopropanen beschrieben.

Die für diese Untersuchungen benötigten Substanzen wurden synthetisiert, die thermischen Umlagerungen von 2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (7), 3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (12), cis-1,4-Hexadien-3,3-dicarbonsäuredimethylester (35), 2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (15), 3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (16), 1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19), 1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan (22), 1,1-Dicyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan (64) und 3,3-Dicyano-cis-1,4-Hexadien (29) kinetisch vermessen und die einzelnen Reaktionswege mittels Simplex-Optimierung separiert.

Zur Unterscheidung des Grund- und Übergangszustands-Substituenteneffektes wurden Hydrierwärmemessungen von 7, 19, 1,1-Dicyano-2-vinylcyclopropan (69), 2-Pentennitril (74), 3-Pentennitril (75) und 4-Pentennitril (76) herangezogen.

Für die Interpretation der Ergebnisse wurden synchrone Prozesse und diradikalische Zwischenstufen diskutiert.

9. Beschreibung der Versuche

9.1. Geräte und Betriebsbedingungen

9.1.1 Spektroskopie

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

¹H-NMR:

Varian-T-60 (60 MHz)

Bruker WP- 80 (80 MHz)

Bruker WM-250(250 MHz)

Bruker WM-400(400 MHz)

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS (0 ppm, δ -Skala, innerer Standard). Die Signalformen wurden durch folgende Abkürzungen beschrieben:

s - Singulett, d - Dublett, t - Triplett, q - Quartett, m - Multiplett,

* - Signal mit Feinstruktur, br - breites Signal,

IR

Perkin-Elmer 325 Gitterspektrometer

Die Substanzen wurden in Form von KBr-Preßlingen, als Film zwischen zwei NaCl-Platten (0.025 mm Schichtdicke) oder in Lösung (0.1 mm Schichtdicke) vermessen. Die Angabe der Banden erfolgt in cm^{-1} .

MS

Varian CH5 MAT

Die Spektren wurden bei 70 eV aufgenommen.

9.1.2 Gaschromatographie

analytisch :

Geräte	: Perkin-Elmer F-22 , Intersmat 120FB
Detektor	: Flammenionisationsdetektor
Trärgas	: Helium, 1ml/min
Integrator	: Perkin-Elmer M-3 Calculating Integrator
	: Hewlett-Packard 3390 A

Die jeweiligen stationären Phasen, prozentuale Zusammensetzung, Säulenlänge und Arbeitstemperatur sind im Text angegeben.

päparativ :

Gerät	: Varian Aerograph 90 P
Detektor	: Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Trärgas	: Helium

Angaben zu den jeweiligen Trennbedingungen finden sich im Text. Die Injektor- und Detektortemperaturen liegen üblicherweise 25-30°C über der jeweiligen Säulentemperatur.

9.2. Beschreibung allgemeiner Methoden

9.2.1 Präparative Thermolysen

Thermolysen im flow-System

Das verwendete Strömungssystem bestand aus einem senkrechten Quarzrohr, das sich, je nach gewünschter Kontaktzeit, mit Quarzsplittern (flow-Ia) gefüllt oder leer (flow-Ib) in einem temperaturgeregelten Pyrolyseofen befand (D: 1cm, L: 25cm). Die zu thermolisierende Substanz wurde durch ein Septum in das evakuierte System eingebracht. Die Pyrolyseprodukte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage aufgefangen.

Thermolysen in Lösung

Die verwendeten Ampullen (Verfahren-II) wurden nach Füllung mit Argon gespült und im Hochvakuum unter Trockeneiskühlung abgeschmolzen. Zur Thermolyse dient ein Autoklav, der zu zweidrittel mit dem gleichen Lösungsmittel wie die Ampullen gefüllt wird und extern beheizbar ist.

9.2.2 Hydrierungen

Die präparativen Hydrierungen (Verfahren a) sowie die Testhydrierungen (Verfahren b) für die Hydrierwärmebestimmungen wurden nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift durchgeführt.

1-200 mg Katalysator wurden in einem geeigneten Lösungsmittel unter Argon suspendiert. Nach mehrmaligem Spülen mit Wasserstoff hydrierte man 20-30 min vor. Durch ein Septum wurden für präparative Zwecke 10-200 mg Substanz und für Testhydrierungen ein Substanz/Standardgemisch portionsweise zugegeben. Der Verlauf der Hydrierung wurde gaschromatographisch verfolgt. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel einrotiert und das Hydrierprodukt nach Kurzwegdestillation mit anschließender GC-Abtrennung in der gewünschten Reinheit erhalten. Eine Identifizierung erfolgte entweder auf spektroskopischem Wege und/oder durch Vergleich mit authentischem Material.

Angaben zu den jeweils eingesetzten Katalysatoren und Lösungsmitteln finden sich im Text wieder.

Sonstiges

Die aufgeführten Hydrierwärmemessungen wurden von Herrn Dr. H.W. Lennartz durchgeführt, dem ich hierfür zu großem Dank verpflichtet bin.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W.R. Roth für das zur Verfügung gestellte Simplex-Optimierungs-Programm.

Ganz herzlich danke ich allen, die durch ihre praktische Unterstützung oder durch Diskussionen und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank für Diskussionen und stets gezeigtes Interesse gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. W.R. Roth.

9.3. Synthesen

2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (7)

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden unter Argon bei 0°C zu 160 ml abs. Methanol 1.39 g (0.06 mol) Natrium gegeben. Nach vollständiger Umsetzung des Natriums tropft man bei 25°C 3.08 g (0.024 mol) Malonsäuredimethylester (6) in 30 ml abs. Methanol hinzu. Nach weiteren 15 min werden 5 g (0.024 mol) trans-2,4-Dibrombuten-2 (5) in 60 ml abs. Methanol hinzugegeben und 12 h bei 25°C gerührt. Anschließend hydrolysiert man mit 500 ml kalter gesättigter NaHCO₃-Lösung. Nach mehrmaligem Ausethern und Trocknen über Na₂SO₄ rotiert man das Lösungsmittel ab. Das so erhaltene Rohprodukt ist laut GC-Analyse nur zu 2% verunreinigt und kann mittels präp. GC-Trennung hochgereinigt werden.

(präp. GC-Trennung QF1, 20%, 2m, 180°C)

Ausbeute: 3.9 g (88% d.Th. bezogen auf Malonester)

spektroskopische Daten : 7

¹H-NMR: (80MHz, CDCl₃) ppm = 1.55 (dd, 1H, ³J_{3,2} = 9.4 Hz, cis, ²J_{3,3} = 5 Hz), 1.7 (dd, 1H, ³J_{3,2} = 7.7 Hz, trans, ²J_{3,3} = 5 Hz), 2.4 - 2.7 (m, 1H) 3.7 (s, 6H), 5.0 - 5.2 (m, 1H), 5.25 - 5.5 (m, 2H)

IR: (Film) 3100 / 3020 / 2960 / 2843 / 1733 / 1640 / 1440 / 1330 / 1275 / 1210 / 1130 / 920 / 900 / 790 cm⁻¹

MS: m/e (%) 184 (M⁺, 9), 153 (M⁺-OCH₃, 27), 125 (M⁺-COOMe, 20), 124 (54), 93 (40), 79 (38), 71 (62), 59 (COOMe, 100), 39 (58)

1,1-Dicarbonsäuredimethylester-1-propen (9)

240 g Paracetaldehyde, 400 ml Essigsäureanhydrid 310g, Malonsäuredimethylester und 5 ml Eisessig werden vorsichtig zum Sieden erhitzt und dann 56 h unter Rückfluß gekocht. Im Wasserstrahlvakuum destilliert man die leichter flüchtigen Anteile so weit ab, bis geringe Mengen an 9 im Destillat mittels NMR nachgewiesen werden (Charakteristisches Signal Quartett bei 6.9 ppm). Den Rückstand gibt man in eine 20%-ige NaHCO₃-Lösung, digeriert mit Ether und trocknet über MgSO₄. Nach Evaporierung des Lösungsmittels wird über eine 15 cm lange Vigreux Kolonne fraktioniert. (Sdp.: 102°- 106°C, 10 Torr, id. mit Lit.)
Ausbeute: 250 g (100 % d. Lit, 68 % d.Th.)

spektroskopische Daten: 9:

¹H-NMR: (60 Mhz, CCl₄) ppm = 1.9 (d, 3H), 3.6 (s, 6H), 6.9 (q, 1H)

3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (12)a) Darstellung von Vinyl Diazomethan (8)

Unter Argon tropft man zu 150 ml einer 32%-igen methanolischen KOH bei 40°-45°C langsam eine etherische Lösung von 53 g Allylnitrosoharnstoff. Der Argonstrom wird hierbei so eingestellt, daß das Vinyl diazomethan/Ether-Gemisch in einem an den Reaktionskolben angeschlossenen Dreihalskolben bei - 78°C vollständig kondensiert. (Schutzscheibe !)

b) 12b, 12a

Zu der intensiv rot gefärbten Vinyl diazomethanlösung tropft man anschließend bei 0°C eine etherische Lösung von 9. Da sich die Reaktionslösung unter Gasentwicklung rasch entfärbt, kann die Zugabe von 9 bei vollständiger Entfärbung eingestellt werden. (Zugabe an 9: 6.1 g, 0.04 mol). Nach Abrotieren des Lösungsmittels und nach Destillation des Rückstands im Vakuum erhält man 2 g einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.: 45°-52°C, 0.3 Torr (präp. GC: QF1, 10%, 5m, 150°C). Ausbeute: 2 g (12b:12a = 2 : 1, 25 % d. Th. bezogen auf 9)

spektroskopische Daten: trans - 12b

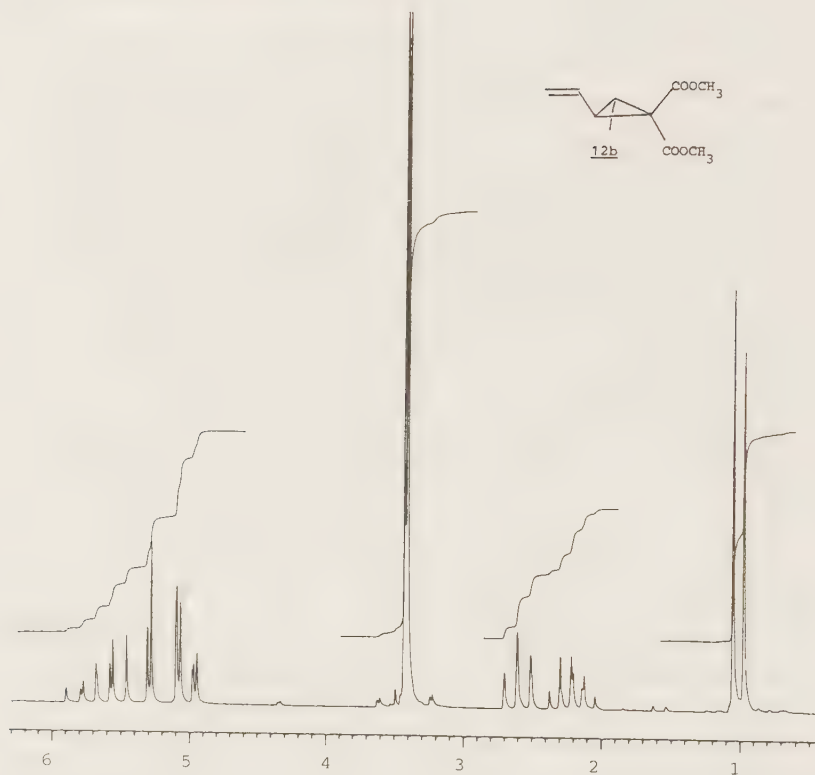
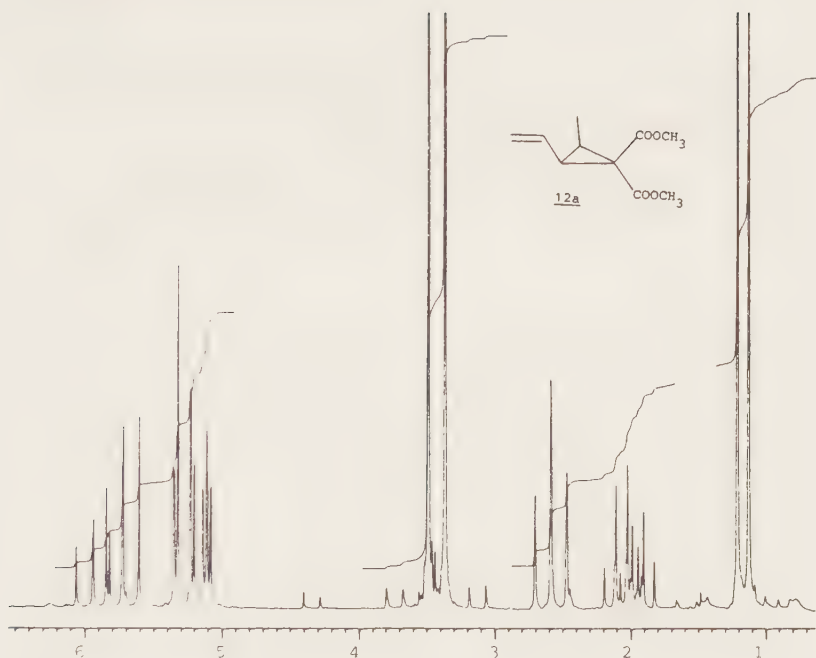


Abbildung 3: $^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, C_6D_6) 12b

$^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, C_6D_6) ppm = 1.0 (d, 3H, $^3J_{6,3} = 6$ Hz), 2.25 (dq, 1H, $^3J_{3,2} = 7.7$ Hz (tr), $^3J_{3,6} = 6$ Hz), 2.6 (dd, Form-t, 1H, $^3J_{2,4} = 7.7$ Hz, $^3J_{2,3} = 7.7$ Hz (tr)), 3.4 (s,s, 6H), 4.9 - 5.3 (m, 2H), 5.45 - 5.9 (m, 1H, $^3J_{4,2} = 7.7$ Hz, $^3J_{4,5} = 9.9$, $^3J_{4,5} = 17$ Hz)

IR: (Film) 3095 / 3000 / 2960 / 2880 / 2840 / 1735 / 1640 / 1440 / 1330 / 1300 / 1215 / 1150 / 1070 / 990 / 920 / 790 cm^{-1}

spektroskopische Daten: cis - 12a



$^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, C_6D_6) 12a

$^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, C_6D_6) ppm = 1.5 (d, 3H, $^3\text{J}_{6,3} = 6.2$ Hz), 2.0 (dq, 1H, $^3\text{J}_{3,2} = 9.4$ Hz (cis), $^3\text{J}_{3,6} = 6.2$ Hz), 3.6 (dd, Form-t, $^3\text{J}_{2,3} = 9.4$ Hz (cis), $^3\text{J}_{2,4} = 9.2$ Hz), 3.3 (s, 3H), 3.5 (s, 3H), 5.05 - 5.4 (m, 2H), 5.6 - 6.5 (m, 1H, $^3\text{J}_{4,2} = 9.2$ Hz, $^3\text{J}_{4,5} = 9.9$ Hz, $^3\text{J}_{4,5} = 17.2$ Hz)

IR: (Film) 3095 / 3005 / 2980 / 2880 / 2840 / 1730 / 1635 / 1440 / 1325 / 1265 / 1220 / 1140 / 1060 / 1030 / 985 / 920 / 780 cm^{-1}

trans - 12b sowie cis - 12a :

MS: m/e (%) 198 (M^+ , 8), 183 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 15), 167 ($\text{M}^+ - \text{OMe}$, 18), 166 (22), 135 (40), 134 (40), 107 (32), 79 (98), 67 (38), 59 (COOMe , 78), 41 (38), 39 (43), 38 (100)

2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (15)

Zu einer Lösung von 0.17 mol Vinyl Diazomethan in 400 ml abs. Ether tropft man 300 g Acrylsäuremethylester. Nach 15 h bei 25°C hat sich die intensiv rot gefärbte Vinyl Diazomethanolösung vollständig entfärbt. Das Lösungsmittel und der überschüssige Acrylsäureester werden bei 200 Torr abdestilliert. Als Rückstand erhält man 7.3 g einer orange-braunen Flüssigkeit (14), die man in 100 ml DMSO aufnimmt und 5 h bei 140°C rührt.

spektroskopische Daten: 14

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 2.25 - 2.6 (dd, 1H), 2.63 - 3 (dd, 1H), 3.5 (s, 3H), 3.95 - 4.3 (m, 1H), 4.75 - 5.1 (m, 2H), 5.4 - 5.85 (m, 1H), 6.9 (br, 1H)

IR:(Film) 3350 / 3090 / 3005 / 2945 / 1730 / 1635 / 1570 / 1440 / 1380 / 1200 / 1170 / 990 / 910 / 850 / 820 / 790 cm⁻¹

Anschließend gibt man die Reaktionslösung in Wasser und extrahiert mit Ether. Um die org. Phase DMSO-frei zu erhalten, wird noch zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. (Präp. GC Trennung, Dinitril, 15%, 3m, 115°C) Ausbeute 5 g (15a : 15b = 1 : 1, 23% d. TH.)

spektroskopische Daten: 15a (cis)

¹H-NMR: (400 Mhz, C₆D₆) ppm = 0.5 (m, 1H, 3-Ha, ³J_{3-Ha,1} = 8 Hz (cis), ³J_{3-Ha,2} = 8 Hz (cis), ²J_{3-Ha,3-Hb} = 4 Hz (gem)), 1.20 (m, 1H, 2-H, ³J_{3-Hb,1} = 6 Hz (tr), ³J_{3-Hb,2} = 6 Hz (tr), ²J_{3-Ha,3-Hb} = 4 Hz (gem)), 1.5 (m, 1H, 2-H, ³J_{2,3-Hb} = 6 Hz (tr), ³J_{2,3-Hb} = 8 Hz (cis), ³J_{2,4} = 9 Hz), 1.65 (m, 1H, 1-H, ³J_{1,3-Ha} = 8 Hz (cis), ³J_{1,2} = 8 Hz (cis), ³J_{1,3-Hb} = 6 Hz), 4.95 - 5.2 (m, 2H), 6.05 (m, 1H, ³J_{4,2} = 9 Hz, ³J_{4,5} = 10 Hz, ³J_{4,5} = 17 Hz)

IR:(Film) 3060 / 2945 / 2860 / 1735 / 1630 / 1430 / 1350 / 1270 / 1200 / 1160 / 1020 / 920 cm⁻¹

MS: m/e (%) 126 (M⁺, 6), 111 (22), 95 (M⁺-OMe, 24), 84 (20), 67 (M⁺-COOMe, 100), 59 (28), 41 (72), 39 (52)

spektroskopische Daten: 15b (trans)

¹H-NMR: (400 Mhz, C₆D₆) ppm = 0.55 (m, 1H, 1-H, ³J_{1,3-Hb} = 8 Hz (cis), ³J_{1,3-Ha} = 4 Hz (tr), ³J_{1,2} = 6 Hz (tr)), 1.3 (m, 1H, 3-Ha, ³J_{3-Ha,2} = 8 Hz (cis), ³J_{3-Ha,1} = 4 Hz (tr), ²J_{3-Ha,3-Hb} = 5 Hz (gem)), 1.5 (m, 1H, 3-Hb, ³J_{3-Hb,1} = 8 Hz (cis), ³J_{3-Hb,2} = 4 Hz (tr), ²J_{3-Ha,3-Hb} = 5 Hz (gem)), 4.8 - 4.95 (m, 2H, 5-H), 5.0 - 5.1 (m, 1H, 4-H, ³J_{4,2} = 8 Hz, ³J_{4,5} = 10 Hz, ³J_{4,5} = 18 Hz)

MS: m/e (%) 126 (M⁺, 6), 111 (22), 95 (M⁺-OMe, 24), 84 (20), 67 (M⁺-COOMe, 100), 59 (28), 41 (72), 39 (52)

3-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (16)

Zu einer Lösung von 0.14 mol Vinyl Diazomethan in 450 ml abs. Ether gibt man 600 ml Crotonsäuremethylester. Nach 36 h destilliert man das Lösungsmittel und den überschüssigen Crotonsäuremethylester ab. Man erhält 12 g einer zitronengelben Lösung (DC-Analyse 4 Produkte), die mit 100 ml DMSO verdünnt und 14 h bei 150°C gerührt wird. Danach wird die Reaktionslösung in 300 ml Wasser gegeben und mehrmals mit Ether digeriert. Reste an DMSO werden durch dreimaliges Waschen mit je 25 ml Wasser entfernt, dann trocknet man über Natriumsulfat, rotiert das Lösungsmittel ab und kondensiert im Vakuum um. Man erhält 7 g (35.7% d. TH.) einer farblosen Flüssigkeit mit der Zusammensetzung 16a-11.7%, 16b-20.1%, 16c-11.7%, 16d-56.5%. Das Gemisch ist mit präp. GC (Carbowax 20M, 15%, 4m, 120°C) in drei Fraktionen (16a : 16b : 16c/16d) trennbar. Für spektroskopische Zwecke wurden kleine Mengen an 16c und 16d durch mehrmaliges Chromatographieren gewonnen.

spektroskopische Daten: 16a

MS: m/e (%) 140 (M⁺, 8), 125 (M⁺-Me, 38), 109 (11), 97 (12), 81 (100), 79 (50), 65 (12), 59 (24), 55 (12), 53 (50), 41 (44), 39 (44)

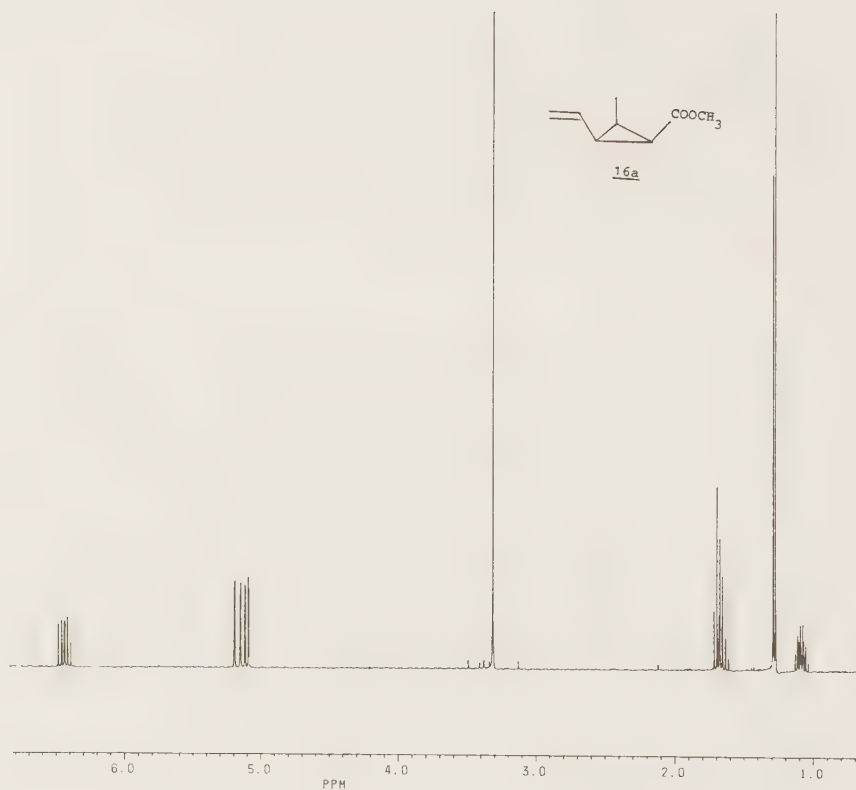


Abbildung 4: ^1H -NMR: (400 MHz, C_6D_6) von **16a**

^1H -NMR: (400 MHz, C_6D_6) ppm = 1.08 (m, 1H, 3-H, $^3J_{3,6} = 6.5$ Hz, $^3J_{3,1} = ^3J_{3,2} = 8.8$ Hz (cis)), 1.3 (d, 3H, $^3J_{6,3} = 6.5$ Hz), 1.62 (form-q, 1H, 2-H, $^3J_{2,3} = ^3J_{2,1} = 8.8$ Hz (cis), $^3J_{2,4} = 9$ Hz), 1.68 (dd, form-t, 1H, 1-H, $^3J_{1,3} = ^3J_{1,2} = 8.8$ Hz (cis)), 3.3 (s, 3H), 5.1 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 10.5$ Hz, (cis), $^2J_{5,5} = .25$ Hz (gem)), 5.17 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 17$ Hz (tr), $^2J_{5,5} = 0.25$ Hz (gem)), 6.45 (m, 1H, 4-H, $^3J_{4,2} = 9$ Hz, $^3J_{4,5} = 10.5$ Hz, (cis), $^3J_{4,5} = 17$ Hz (tr))

spektroskopische Daten: 16b¹⁷⁾

¹H-NMR: (400 MHz, C₆D₆) ppm = 0.8 (d, 3H, 6-H, $^3J_{6,3} = 6.0$ Hz), 1.4 (t, 1H, 1-H, $^3J_{1,2} = ^3J_{1,3} = 5$ Hz), 1.6 (m, 1H, 3-H, $^3J_{3,6} = 6$ Hz, $^3J_{3,1} = 5$ Hz, $^3J_{3,2} = 9.5$ Hz), 2.2 (m, 1H, 2-H, $^3J_{2,1} = 5$ Hz, $^3J_{2,3} = 9.5$ Hz, $^3J_{2,4} = 8.8$ Hz), 4.95 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 11$ Hz), 5.05 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 17$ Hz), 5.25 (m, 1H, 4-H, $^3J_{4,5} = 11$ Hz, $^3J_{4,5} = 17$ Hz, $^3J_{4,2} = 8.8$ Hz)



Abbildung 5: ¹H-NMR: (400 MHz, C₆D₆) 16b

spektroskopische Daten: 16c

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, C_6D_6) ppm = 1.0 (m, 1H, 3-H, $^3J_{3,1} = 9$ Hz (cis), $^3J_{3,2} = 5$ (tr)), 1.2 (d, 3-H), 1.62 (dd, 1H, 1-H, $^3J_{1,3} = 9$ Hz (cis), $^3J_{1,2} = 5.0$ Hz (tr)), 2.0 (m, 1H, 2-H, $^3J_{2,1} = ^3J_{2,3} = 5$ Hz (tr), $^3J_{2,4} = 8$ Hz), 3.32 (s, 3H), 4.8 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 10$ Hz (cis), $^2J_{5,5} = 0.2$ Hz (gem)), 4.95 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 17$ Hz (tr), $^2J_{5,5} = 0.2$ Hz (gem)), 5.15 (m, 1H, 4-H, $^3J_{4,2} = 8.0$ Hz, $^3J_{4,5} = 10$ Hz, $^3J_{4,5} = 17$ Hz)

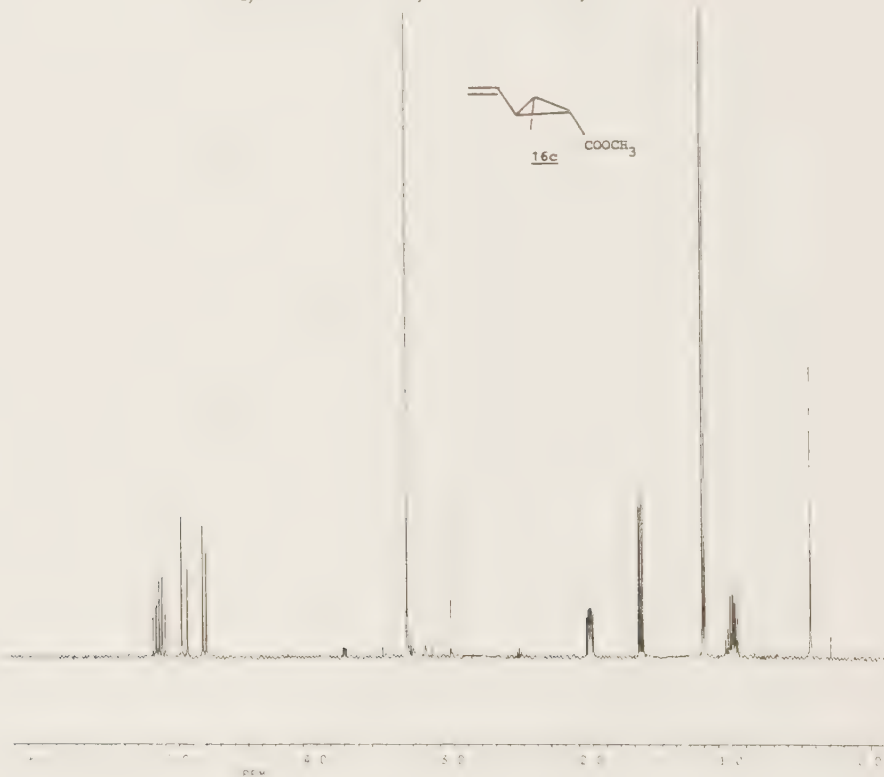


Abbildung 6: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, C_6D_6) 16c

MS: m/e (%) 140 (M^+ , 9), 125 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 6), 108 (8), 98 (12), 81 (100), 79 (43), 65 (10), 59 (18), 55 (10), 53 (38), 41 (30), 39 (31)

spektroskopische Daten: 16d

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, C_6D_6) ppm = 0.7 (d, 3H, $^3J_{6,3} = 6$ Hz), 1.4 (m, 1H, 2-H, $^3J_{2,3} = 5.5$ (tr), $^3J_{2,1} = 8.8$ Hz (cis), $^3J_{2,4} = 9.2$ Hz), 1.5 (dd, 1H, 1-H, $^3J_{1,3} = 5.5$ Hz (tr), $^3J_{1,2} = 8.8$ Hz (cis)), 1.6 (m, 1H, 3-H, $^3J_{3,1} = ^3J_{3,2} = 5.5$ Hz (tr), $^3J_{3,6} = 6$ Hz), 3.32 (s, 3H), 5.0 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 10.3$ Hz (cis), $^2J_{5,5} = 0.2$ Hz (gem)), 5.15 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 17.1$ Hz (tr), $^2J_{5,5} = 0.2$ Hz (gem)), 6.15 (m, 1H, 4-H, $^3J_{4,2} = 9.2$ Hz, $^3J_{4,5} = 10.3$ Hz, $^3J_{4,5} = 17.1$ Hz)

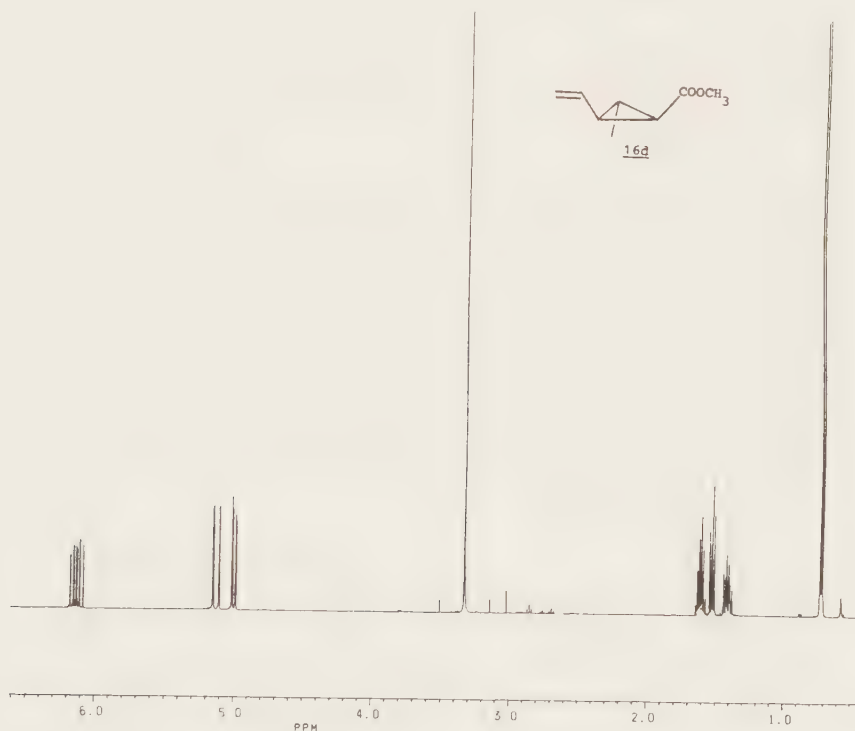


Abbildung 7: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, C_6D_6) 16d

MS: m/e (%) 140 (M^+ , 12), 125 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 32), 109 (18), 97 (14), 81 (100), 79 (62), 65 (12), 59 (26), 55 (12), 53 (52), 41 (56), 39 (58)

1-Cyano-2-vinylcyclopropan (19)

Eine Lösung von 0.2 mol Vinylidiazomethan in 400 ml Ether wird bei 0°C mit einem Überschuß an Acrylnitril (400g) umgesetzt. Nach 60 min ist die Reaktionslösung vollständig entfärbt. Dann destilliert man das Lösungsmittel und das überschüssige Acrylnitril vollständig ab und erhält 5 g eines hellgelben Öls, das laut $^1\text{H-NMR}$ nur aus einer Komponente besteht, die als 18 identifiziert werden kann.

spektroskopische Daten: 18

$^1\text{H-NMR}$: (60 Mhz, CCl_4) ppm = 2.3 - 1.8 (dd, 1H, 5-H), 2.85 - 3.3 (dd, 1H, 5-H), 4.2 - 4.7 (m, 1H, 4-H), 5.0 - 5.4 (m, 2H, 7-H), 5.5 - 6.1 (m, 1H, 6-H), 6.6 (br, 1H, 3-H)

Anschließend werden in 100 ml DMSO 5g (0.041 mol) 18 5 h auf 150°C erhitzt. Zur Aufarbeitung gibt man die Thermolyselösung in 300 ml Wasser, extrahiert mit Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen noch zweimal mit je 30 ml Wasser DMSO-frei, trocknet über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und erhält nach Umkondensieren im Vakuum (0.01 Torr) 3.6 g (0.038 mol) einer farblosen Flüssigkeit, die zu gleichen Teilen aus 19a und 19b besteht (präp. GC Trennung, Carbowax 20 M, 15%, 5m, 160°C).

spektroskopische Daten: 19b (trans)

$^1\text{H-NMR}$: (400 Mhz, C_6D_6) ppm = 1.1 (ddd, 1H, 3-Hb, $^3\text{J}_{3,2} = 5.8$ Hz (tr), $^3\text{J}_{3,1} = 8.6$ Hz (cis), $^2\text{J}_{3,3} = 4.7$ (gem)), 1.1 (ddd, 1H, 3-Ha, $^3\text{J}_{3,1} = 5.8$ Hz (tr), $^3\text{J}_{3,2} = 8.6$ Hz (cis), $^2\text{J}_{3,3} = 4.7$ (gem)), 1.4 (m, 1H, 1-H, $^3\text{J}_{1,3-\text{Hb}} = 8.6$ Hz (cis), $^3\text{J}_{1,3-\text{Ha}} = ^3\text{J}_{1,2} = 5.8$ Hz (tr)), 2.1 (m, 1H, 2-H, $^3\text{J}_{2,1} = ^3\text{J}_{2,3-\text{Hb}} = 5.8$ Hz (tr), $^3\text{J}_{2,4} = 7.5$ Hz), 5.1 - 5.2 (m, 2H, 5-H), 5.35 (m, 1H, 4-H, $^3\text{J}_{4,2} = 7.5$ Hz, $^3\text{J}_{4,5} = 10$ Hz, $^3\text{J}_{4,5} = 17$ Hz)

IR:(Film) 3100 / 3040 / 3020 / 2990 / 2200 / 1640 / 1450 / 1440 / 1360 / 1300 / 1280 / 1200 / 1080 / 1060 / 1010 / 990 / 915 / 850 / 790 cm^{-1}

MS: m/e (%) 93 (M^+ , 10), 92 (6), 66 (100), 54 (13), 52 (5), 40 (15), 39 (30)

hochauflösende MS : M^+ ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) ber.: 93.0577 gef.: 93.0574

spektroskopische Daten: 19a (cis)

¹H-NMR: (400 Mhz, C₆D₆) ppm = 1.1 (q, 1H, 3-Hb, $^3J_{3,1} = ^3J_{3,2} = ^2J_{3,3} = 6$ Hz (tr,gem)), 1.3 (m, 1H, 3-Ha, $^3J_{3,1} = ^3J_{3,2} = 8.5$ Hz (cis), $^2J_{3,3} = 6$ Hz (gem)), 1.65 (m, 1H, 1-H, $^3J_{1,3-Ha} = ^3J_{1,2} = 8.5$ Hz (cis), $^3J_{1,3-Hb} = 6$ Hz (tr)), 1.95 (m, 1H, 2-H, $^3J_{2,3-Hb} = 6$ Hz (tr), $^3J_{2,3-Ha} = ^3J_{2,1} = ^3J_{2,4} = 8.5$ Hz), 5.2 - 5.35 (m, 2H, 5-H), 5.1 (m, 1H, 4-H, $^3J_{4,2} = 8.5$ Hz $^3J_{4,5} = 10$ Hz, $^3J_{4,5} = 17$ Hz)

IR:(Film) 3100 / 3060 / 3020 / 2990 / 2200 / 1645 / 1450 / 1430 / 1420 / 1350 / 1200 / 1210 / 1175 / 1110 / 1050 / 990 / 960 / 920 / 850 / 790 / 760 / 700 cm⁻¹

MS: m/e (%) 93 (M⁺, 12), 92 (5), 66 (100), 54 (19), 52 (3), 40 (21), 39 (34)

hochauflösende MS: M⁺ (C₆H₇N) ber.: 93.0577 gef.: 93.0575

1-Cyano-3-methyl-2-vinylcyclopropan (22)

Zu einer Lösung von 0.15 mol Vinyldiazomethan in 500 ml Ether tropft man 200 g (2.9 mol) Crotonsäurenitril und rührt 12 h bei 25°C. Nach

Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüssigen Crotonsäurenitrils isoliert man 6.8 g eines zähflüssigen orangefarbenen Öls, das neben 15% Pyrazol aus 85% Pyrazolin (20) besteht. (präp. HPLC : Kieselgel, Zorbax, 700 nm, Länge = 25 cm, Durchmesser = 2.2 cm, Laufmittel: Hexan + 0.4% Ethanol)

spektroskopische Daten: 20

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 1.25 (d, 3H, 8-H, $^3J_{8,5} = 7.2$ Hz), 2.9 (dq, 1H, 5-H, $^3J_{5,8} = 7.2$ Hz, $^3J_{5,4} = 11.6$ Hz), 3.9 (dd, 1H, 4-H, $^3J_{4,5} = 11.6$ Hz, $^3J_{4,6} = 7.8$ Hz), 5.1 - 5.4 (m, 2H, 7-H), 5.7 - 6.1 (m, 1H, 6-H, $^3J_{6,4} = 7.8$ Hz, $^3J_{6,7} = 9.6$ Hz, $^3J_{6,7} = 17.3$ Hz), 6.1 - 6.6 (br, 1H, 3-H)

IR:(Film) 3300 / 3060 / 2990 / 2920 / 2880 / 2210 / 1720 / 1640 / 1420 / 1390 / 1360 / 1250 / 1140 / 1050 / 1030 / 990 / 930 / 760 cm⁻¹

In 100 ml DMSO werden 5.6 g 20 5 h bei 160°C thermolysiert. Dann gibt man die Reaktionslösung in 300 ml Wasser, extrahiert mit Ether, trocknet über Natriumsulfat und rotiert das Lösungsmittel bei 10 Torr ab. Nach Umkondensieren im Vakuum erhält man 3 g einer farblosen Flüssigkeit mit der Zusammensetzung 30.5%-22c, 20.3%-22d, 11.1%-22b, 38.1%-22a (Analyse GC : Marlophen 814, K 17 G, 110°C). Die präparative GC-Trennung (Carbowax 20M, 20%, 4m, 150°C) ist nur in 3 Fraktionen zu 22a : 22d/22b : 22c möglich.

spektroskopische Daten: 22c

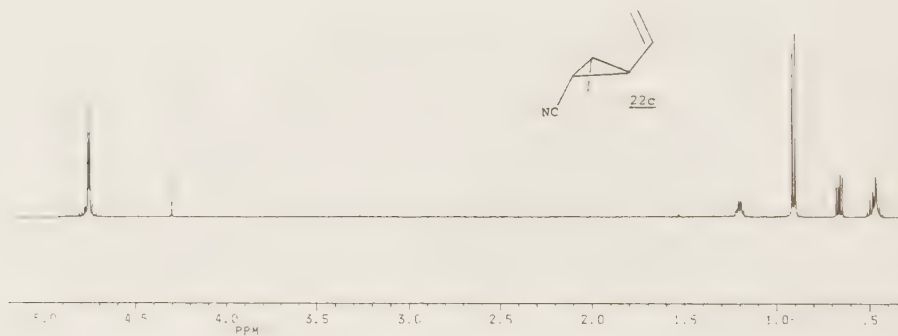


Abbildung 8: ¹H-NMR: (400 MHz, C₆D₆) 22c

¹H-NMR: (400 Mhz, C₆D₆) ppm = 0.45 (m, 1H, 3-H, ³J_{3,1} = 8.5 Hz (cis), ³J_{3,6} = 6 Hz), 0.65 (dd, 1H, 1-H, ³J_{1,3} = 8.5 Hz (cis), ³J_{1,2} = 4.5 Hz (tr)), 0.87 (d, 3H, 6-H, ³J_{6,3} = 6 Hz), 1.18 (m, 1H, 2-H, ³J_{2,3} = ³J_{2,1} = 4.5 Hz (tr)), 4.7 (m*, 3H)

IR:(Film) 3090 / 3020 / 2980 / 2940 / 2880 / 2220 / 1640 / 1470 / 1450 / 13990 / 1200 / 1170 / 1150 / 990 / 920 / 840 / 770 cm⁻¹

MS: m/e (%) 107 (M⁺, 20), 106 (M⁺-H, 44), 92 (M⁺-Me, 35), 80 (M⁺-HCN, 88), 79 (100), 65 (45), 52 (30), 41 (43), 39 (60)

spektroskopische Daten: 22a

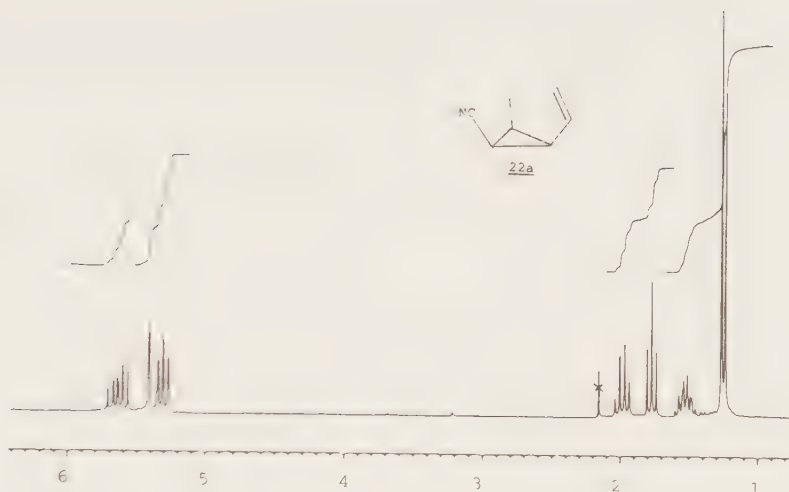


Abbildung 9: $^1\text{H-NMR}$: (250 MHz, C_6D_6) 22a

$^1\text{H-NMR}$: (250 MHz, C_6D_6) ppm = 1.25 (d, 3H, 6-H, $^3J_{6,3} = 6.5$ Hz), 1.45 -1.6 (m, 1H, 3-H, $^3J_{3,6} = 6.5$ Hz, $^3J_{3,1} = ^3J_{3,2} = 8.3$ Hz (cis)), 1.75 (t, 1H, 1-H, $^3J_{1,3} = ^3J_{1,2} = 8.3$ Hz (cis)), 2.0 (q, 1H, 2-H, $^3J_{2,1} = ^3J_{2,3} = ^3J_{2,4} = 8.3$ Hz), 5.25 - 5.45 (m, 2H, 5-H), 5.55 - 5.75 (m, 1H, 4-H, $^3J_{4,2} = 8.3$ Hz, $^3J_{4,5} = 10.2$ Hz, $^3J_{4,5} = 17$ Hz)

IR: (Film) 3090 / 3030 / 2980 / 2940 / 2880 / 2220 / 1640 / 1450 / 1400 / 1380 / 1300 / 1230 / 1180 / 1120 / 1070 / 990 / 920 / 790 / 740 710 cm^{-1}

MS: m/e (%) 107 (M^+ , 25), 106 ($\text{M}^+\text{-H}$, 40), 92 ($\text{M}^+\text{-Me}$, 32), 80 ($\text{M}^+\text{-HCN}$, 80), 79 (100), 65 (55), 52 (34), 41 (36), 39 (70)

spektroskopische Daten: 22d, 22b-Gemisch

IR: (Film) 3090 / 3020 / 2980 / 2940 / 2880 / 2220 / 1640 / 1460 / 1405 / 1390 / 1305 / 1200 / 1140 / 1110 / 1070 / 990 / 920 / 815 / 760 cm^{-1}

MS: m/e (%) 107 (M^+ , 20), 106 ($\text{M}^+\text{-H}$, 42), 92 ($\text{M}^+\text{-Me}$, 38), 80 ($\text{M}^+\text{-HCN}$, 95), 79 (100), 67 (20), 66 (16), 65 (50), 52 (28), 41 (48), 39 (65)

Isomerisierung von 22c zu 22d und 22a zu 22b

Unter Argon gibt man zu 20 mg 22c in 4 ml abs. THF eine Spatelspitze Kalium-tert.-butanolat und rührt 30 min bei Raumtemperatur. Dann stoppt man die Reaktion durch Zugabe von wenig Wasser und erhält nach Umkondensieren ein Gemisch aus 60%-22c und 40%-22d in THF, das jetzt gaschromatographisch getrennt werden kann.

In gleicher Weise verfährt man mit 22a und erhält ein gaschromatographisch trennbares Gemisch, bestehend aus 40%-22a und 60%-22b.

spektroskopische Daten: 22d

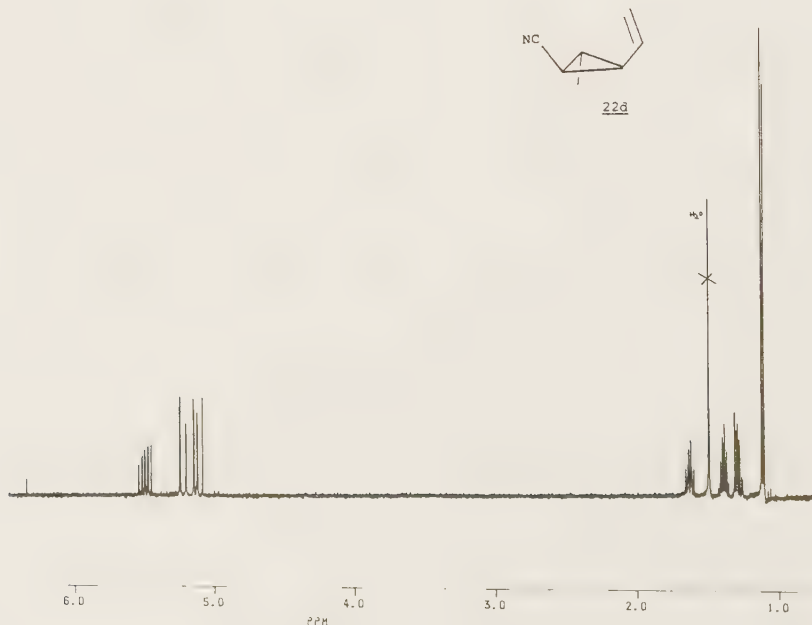


Abbildung 10: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, C_6D_6) 22d

$^1\text{H-NMR}$: (400 Mhz, C_6D_6) ppm = 1.2 (d, 3H, 6-H, $^3\text{J}_{6,3} = 5.9$ Hz), 1.35 (dd, 1H, 1-H, $^3\text{J}_{1,3} = 5.6$ Hz (tr), $^3\text{J}_{1,2} = 7.8$ Hz (cis)), 1.41 - 1.48 (m, 1H, 3-H, $^3\text{J}_{3,1} = ^3\text{J}_{3,2} = 5.6$ Hz (tr)), 1.65 - 1.72 (m, 1H, 2-H, $^3\text{J}_{2,3} = 5.6$ Hz (tr), $^3\text{J}_{2,1} = 7.8$ Hz (cis), $^3\text{J}_{2,4} = 8.5$ Hz), 4.9 - 5.32 (m, 2H, 5-H), 5.52 - 5.62 (m, 1H, 4-H, $^3\text{J}_{4,2} = 8.5$ Hz, $^3\text{J}_{4,5} = 10$ Hz, $^3\text{J}_{4,5} = 16.5$ Hz)

spektroskopische Daten: 22b

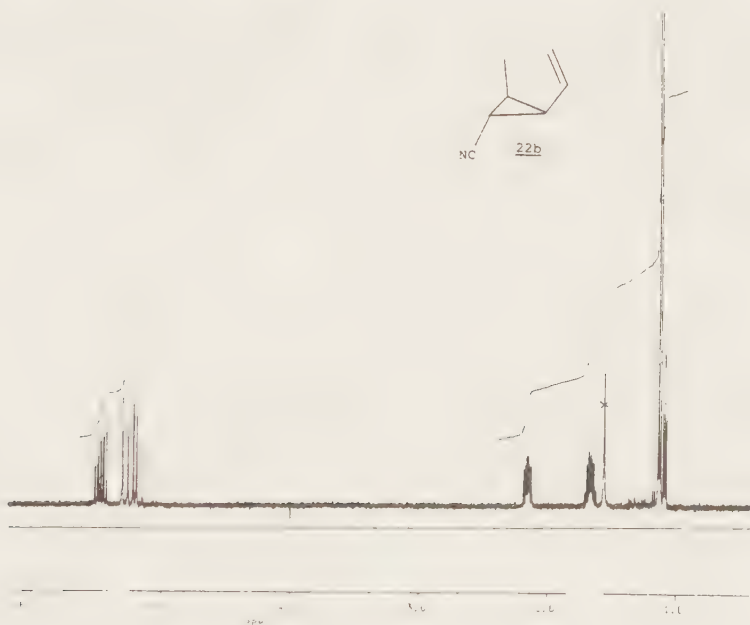


Abbildung 11: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, C_6D_6) 22d

$^1\text{H-NMR}$: (400 Mhz, C_6D_6) ppm = 1.05 (t, 1H, 1-H, $^3\text{J}_{1,3} = ^3\text{J}_{1,2} = 4.9$ Hz (tr)), 1.15 (d, 3H, 6-H, $^3\text{J}_{6,3} = 6.1$ Hz), 1.6 - 1.7 (m, 1H, 2-H, $^3\text{J}_{2,3} = 9.4$ Hz, (cis), $^3\text{J}_{2,1} = 4.9$ Hz (tr), $^3\text{J}_{2,4} = 8.2$ Hz), 2.1 - 2.2 (m, 1H, 3-H, $^3\text{J}_{3,1} = 4.9$ Hz (tr), $^3\text{J}_{3,2} = 9.4$ Hz (cis), $^3\text{J}_{3,6} = 6.1$ Hz), 5.2 - 5.15 - 5.3 (m, 2H, 5-H), 5.4 - 5.55 (m, 1H, 4-H, $^3\text{J}_{4,2} = 8.2$ Hz, $^3\text{J}_{4,5} = 10.3$ Hz, $^3\text{J}_{4,5} = 17$ Hz)

1-Brompropanol-2 (23)

In einem 500 ml Dreihalskolben, versehen mit Innenthermometer und zwei Tropftrichtern, werden 200 ml Ether vorgelegt und auf -50°C abgekühlt. Hierzu tropft man gleichzeitig 58 g Propylenoxid in 50 ml Ether und 75 ml (63%-ige) HBr, so daß die Reaktionstemperatur -45°C nicht übersteigt. Man rührt 1 h bei -50°C und 15 h bei 0°C . Anschließend verdünnt man mit 300 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, wäscht 3 mal mit 50 ml einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert im Vakuum. (Sdp.= 59°C)

Ausbeute 108 g (94%-1-Brompropanol-2 (23), 6%-2-Brompropanol-1) (2-Brompropanol durchläuft in gleicher Weise wie 23 die nachfolgenden Syntheseschritte. Der Anteil des entsprechenden Reaktionsprodukts beträgt nach Umsetzung mit BSA und Malodinitril nur noch ca. 2%.)

$^1\text{H-NMR}$: von 23 (60 Mhz, CDCl_3) ppm = 1.1 (d, 3H), 3.2 (d, 2H), 3.8 (m, 1H), 4.2 (s, 1H, OH)

Trimethylsilylierung von 1-Brompropanol-2 (23)in Chloroform

Zu 70 g (0.35 mol) N,O-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid (BSA) in 300 ml Chloroform troft man bei 0°C 48 g (0.35 mol) 1-Brompropanol und rührt 15 h bei Raumtemperatur. Anschließend wäscht man mit 300 ml 3%-iger Ammoniaklösung, trocknet über Natriumsulfat und evaporiert das Lösungsmittel. Den Rückstand fraktioniert man im Vakuum durch eine kurze Vigreuxkolone (Länge 10 cm) und erhält 48 g (65 % d.Th. bez. auf Alkohol) einer farblosen, bei Raumtemperatur schon teilweise kristallisierenden Flüssigkeit von mentholartigem Geruch (Sdp.= $54^{\circ}\text{--}56^{\circ}\text{C}$, 10-14 Torr).

ohne Lösungsmittel:

Zu 100 g (0.72 mol) 1-Brompropanol-2 tropft man unter Argon bei 25°C 73.1 g (0.36 mol) BSA und rührt 12 h bei 100°C . Dann verdünnt man mit 400 ml Wasser, extrahiert mit Pentan, tocknet über Natriumsulfat, rotiert das Lösungsmittel ab und erhält nach Vakuumdestillation 132 g (86% d.Th.bez. auf Alkohol) Silylether (24).

$^1\text{H-NMR}$: von 24 (60 Mhz, CDCl_3) ppm = 0.1 (s, 9H), 1.1 (d, 3H), 3.2 (d, 2H), 3.8 (m, 1H)

Trimethylsilylierung von 1-Bromethanol-2

in Chloroform:

Setzt man 70 g (0.34 mol) BSA mit 40 g (0.32 mol) 1-Bromethanol-2 wie oben beschrieben um, so erhält man 47 g Silylether (26) (Sdp.= 40°-42°C, 10 Torr, 74% d.Th. bez. auf Alkohol).

ohne Lösungsmittel:

Verfährt man nach obiger Vorschrift, so erhält man aus 65.7 g (0.32 mol) BSA und 81.2 g (0.65 mol) 1-Bromethanol-2 bei 80°C 110 g Silylether (26) (86% d.Th. bez.auf Alkohol).

¹H-NMR: von 26 (60 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.1 (s, 9H), 3.4 (t, 2H), 3.9 (t, 2H)

Darstellung von 25

Bei Raumtemperatur gibt man unter Argon zu einer Dispersion von 13.2 g (0.6 mol) NaH in 400 ml DMSO langsam 40 g (0.6 mol) Malonsäuredinitril in 100 ml DMSO und läßt vollständig abreagieren. In die klare Lösung tropft man nach 1 h 135 g (0.6 mol) 24 in 100 ml DMSO und rührt 6 h. Danach wird die Reaktionslösung in 400 ml Eiswasser gegeben, man sättigt mit Kochsalz und extrahiert mit Ether. Nach Trocknen der Etherphase über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 74 g 24 und 25 g 25 (Sdp.= 110°-115°C, 10 Torr, 21% d.Th.).

Führt man die Reaktion bei 70°C durch, so kann die Ausbeute bis auf 50% gesteigert werden.

spektroskopische Daten: 25

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.2 (s, 9H), 1.3 (d, 3H), 2.1 (m, 2H), 3.8 - 4.2 (m, 2H)

IR:(Film) 2985 / 2910 / 2225 / 1375 / 1216 / 1205 / 1150 / 1090 / 1040 / 980 / 900 / 840 / 755 cm⁻¹

MS: m/e (%) 181 (M⁺-Me, 27), 147 (4), 118 (6), 100 (100), 75 (24), 73 (30), 45 (16)

Darstellung von 27

Zu 4.8 g NaH (0.2 mol) in 200 ml DMSO (Feuchtigkeitsausschluß, Argonatmosphäre) werden bei Raumtemperatur 40 g (0.2 mol) 25 in 50 ml DMSO getropft, 30 min bei 25°C und 1.5 h bei 70°C gerührt. Zu der klaren Lösung werden 60 g (0.3 mol) 26 getropft und 6 h bei 70°C gerührt. Dann hydrolysiert man mit 400 ml Eiswasser, sättigt mit Kochsalz und extrahiert mit Ether. Die gesammelten Etherphasen wäscht man noch zwei mal mit 40 ml Wasser DMSO frei, trocknet über Magnesiumsulfat und evaporiert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Den Rückstand destilliert man im Vakuum durch eine 10 cm Vigreuxkolonne. Ausbeute 50 g 27 (Sdp.=92°-98°C, 0.001 Torr, 80% d.Th.)

spektroskopische Daten: 27

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.15 (s,s, 18H), 1.3 (d, 3H, 6-H), 2 - 2.3 (m, 4H, 2-H, 4-H), 3.9 (t, 2H, 1-H), 4.2 (m, 1H, 5-H)

IR:(Film) 2980 / 2800 / 2780 / 2220 / 1440 / 1370 / 1265 / 1205 / 1120 / 1040 / 1000 / 970 / 840 / 750 / 680 cm⁻¹

MS: m/e (%) 311 (M⁺-1, 2), 297 (M⁺-Me, 64), 270 (4), 209 (8), 198 (8), 182 (30), 147 (52), 117 (12), 100 (18), 97 (6), 84 (12), 73 (SiMe₃, 100), 59 (20), 45 (30)

Allgemeine Vorschrift zur Desilylierung von 27

Die Versuche zur Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe erfolgten unter den in Tabelle 1 (s. Kap. 2.7) aufgeführten Reaktionsbedingungen (27:Reagenz = 1:2.5). Nach Ablauf der Reaktionszeit gibt man 100 ml Wasser hinzu, sättigt mit Kochsalz, digeriert mit Ether, trocknet über Natriumsulfat und verdampft das Lösungsmittel. Den Rückstand kondensiert man im Vakuum (0.001 Torr) um. Unter keiner der angegebenen Bedingungen konnte das gewünschte Diol 28 isoliert werden.

Darstellung von Phenylcyanat

In einem 500 ml Dreihalskolben löst man in 200 ml Aceton 20 g (0.19 mol) Bromcyan, 17.8 g (0.19 mol) Phenol und tropft 20 g (0.19 mol) Triethylamin in 150 ml Aceton so zu, daß die Reaktionstemperatur 10°C nicht überschreitet. Man rührt 15 min nach und filtriert ab. Den Filterkuchen wäscht man 3 mal mit je 50 ml Aceton, verdampft das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und destilliert den Rückstand über eine Vigreuxkolonne (Länge: 25 cm). Man erhält 12 g Phenylcyanat als eine farblose, süßlich aromatisch riechende Flüssigkeit (Sdp.= 32°C, 0.8 Torr, 53% d.Th.). (Reste an Bromcyan werden mit Natriumhypochloridlösung vernichtet!)

¹H-NMR: (60 Mhz, CCl₄) ppm = 7.2 (br)

IR:(Film) 3060 / 2980 / 2240 / 1605 / 1590 / 1490 / 1235 / 1185 / 1160 / 1070 / 900 / 780 / 750 / 680 cm⁻¹

3,3-Dicyano-cis-1,4-hexadien (29)

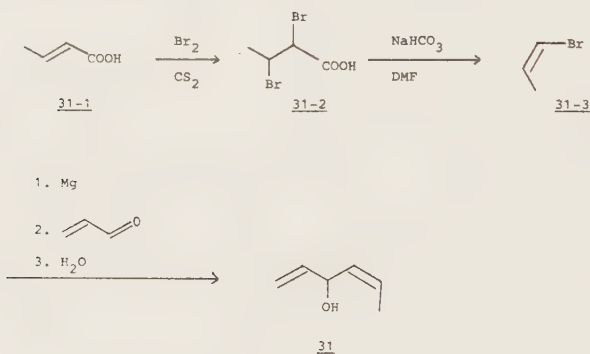
Zu 20 mg (0.19 mmol) 3-Cyano-cis-1,4-hexadien (30) in 8 ml THF tropft man innerhalb von 30 sec bei -78°C 0.120 ml (0.19 mmol) einer 1.6 molaren BuLi-Lösung in Hexan, rührt 2 min nach, gibt 0.23 mg (1.8 mmol) Phenylcyanat hinzu und stoppt die Reaktion nach 1 min durch Zugabe von 0.2 ml Wasser. Überschüssiges Phenylcyanat und gebildetes Phenol trennt man durch Filtration an einer mit KOH belegten Kieselgelsäule (Länge: 15 cm, Durchmesser: 1 cm, Laufmittel 50% Essigester in Hexan) ab. Nach Evaporieren des Laufmittels wird der Rückstand gaschromatographisch gereinigt (Carbowax 20M, 20%, 4m, 150°C).
Ausbeute : 3.4 mg 29 (17% d.Th.)

spektroskopische Daten: 29

MS: m/e (%) 132 (M⁺, 21), 131 (82), 117 (14), 105 (99), 104 (100), 92 (32), 90 (14), 79 (40), 78 (70), 77 (38), 65 (24), 64 (16), 53 (12), 52 (28), 51 (22), 41 (60), 39 (58)

$^1\text{H-NMR}$: (400 Mhz, C_6D_6) ppm = 1.95 (d*, 3H, 6-H, $^3\text{J}_{6,5} = 7.5$ Hz, $^4\text{J}_{6,4} = 2$ Hz), 5.4 (d*, 1H, 4-H, $^3\text{J}_{4,5} = 10.5$ Hz (cis), $^4\text{J}_{4,6} = 2$ Hz), 5.6 (d, 1H, 1-Ha, $^3\text{J}_{1,2} = 8.5$ Hz), 5.82 (d, 1H, 1-Hb, $^3\text{J}_{1,2} = 16.5$ Hz), 5.9 (dd, 1H, 2-H, $^3\text{J}_{2,1} = 8.5$ Hz, $^3\text{J}_{2,1} = 16.5$ Hz), 6.05 (dq, 1H, 5-H, $^3\text{J}_{5,6} = 7.5$ Hz, $^3\text{J}_{5,4} = 10.5$ Hz (cis))
IR: (Film) 3040 / 2980 / 2225 / 1650 / 1635 / 1500 / 1410 / 1370 / 1260 / 1170 / 1110 / 1030 / 980 / 950 / 695 cm^{-1}

Darstellung von cis-1,4-Hexadien-3-ol (31)



a) Darstellung von cis-1-Brompropen (31-3)

a.1) 2,3-Dibrombutansäure (31-2)

Zu 344 g (4 mol) Crotonsäure in 800 ml Schwefelkohlenstoff tropft man bei 0°C 640 g (4 mol) Brom in 400 ml Schwefelkohlenstoff, rührt bei Raumtemperatur 48 h und destilliert anschließend das Lösungsmittel vollständig ab. Das Dibromid kann ohne weitere Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt werden. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

a.2) Darstellung von 31-3

Zu einer Suspension von 350 g (4.1 mol) Natriumhydrogencarbonat in 500 ml DMF tropft man innerhalb von 30 min 984 g (4 mol) 2,3-Dibrombutansäure (31-2) in 500 ml DMF so zu, daß die Reaktionstemperatur 70°C nicht unterschreitet. Das sich bildende Brompropen (Sdp. = 60°C) wird in einer Kühlfalle bei - 78°C aufgefangen. Nach vollständiger Zugabe erhöht man die Reaktionstemperatur auf 90°C und evakuiert das System bis maximal 100 Torr. Eine weitere Evakuierung trägt nicht zur Ausbeutesteigerung bei, da zusehends mehr DMF/Wasser überdestilliert. Das Rohprodukt reinigt man durch Destillation in einer Spaltrohrkolonne (Sdp.59°-61°C). Ausbeute 300 g (61% d.Th., 89%-cis, 11%-trans, Zuordnung und Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material)

Darstellung von 31

In einem Dreihalskolben werden 12.6 g (0.51 mol) Magnesium unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Argonatmosphäre) mit abs. THF überschichtet. Durch Zugabe von 2 ml Methyljodid aktiviert man das Magnesium und tropft dann langsam 55.8 g (0.46 mol) 1-Brompropen (31-3) so hinzu, daß die Reaktionstemperatur 60°C nicht übersteigt. Nach Ende der Zugabe rührt man noch 2 h bei 60°C nach. Dann tropft man unter Eiskühlung frisch destilliertes Acrolein (27 g, 0.48 mol) langsam zu und rührt bei Raumtemperatur 15 h. Die Hydrolyse der Reaktionslösung erfolgt bei 0°C durch Zugabe einer Lösung, bestehend aus 500 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 30 ml 5%-iger Salzsäure. Dann dekantiert man ab, löst den Rückstand in salzsaurem Wasser und extrahiert mit Ether. Die abdekantierte Phase (THF/Wasser) wird ebenfalls mit Ether digeriert. Nach Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat und Abrotieren des Lösungsmittels erhält man durch Destillation im Vakuum 10 g (22.4% d.TH.) einer farblosen Flüssigkeit (Sdp.=52°-54°C, 17 Torr, 95%-cis, 5%-trans).

spektroskopische Daten: 31

¹H-NMR: (60 Mhz, CDCl₃) ppm = 1.5 (d, 3H), 3 (s, 1H,OH), 4.7 - 6 (m, 6H)

MS: m/e (%) 98 (M⁺, 0.5), 97 (M⁺-1, 5), 82 (22), 80 (11), 79 (100), 69 (62), 53 (33), 41 (17), 39 (55)

Versuch zur Darstellung von 3-Cyano-cis-1,4-hexadien (30)

Bei Raumtemperatur gibt man unter Schutzgas zu einer Mischung aus 10 ml abs. Acetonitril und 10 ml abs. DMF 1g (20.4 mmol) Natriumcyanid, 1 g (10.2 mmol) 1,4-Hexadien-3-ol und 2.5 mg Natriumiodid. Nach 15 min tropft man langsam 2.2 g (20 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzu, stellt das Reaktionsgefäß in ein auf 60°C vorgeheiztes Ölbad und rührt bei dieser Temperatur 6 h. Die Reaktion wird durch Zugabe von 100 ml Wasser gestoppt. Dann extrahiert man mit 200 ml Ether, wäscht die Etherphase 4 mal mit 50 ml Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum (10 Torr) erhält man 430 mg einer klaren Flüssigkeit, die aus drei Komponenten im Verhältnis 31:trans-3,4-Hexadien-2-ol:Trimethylsilanol = 1:1:1 besteht (präp. GC. Carbowax 20 M, 5%, 2m, 130°C).

spektroskopische Daten: 3,4-Hexadien-2-ol

¹H-NMR: (60 Mhz, CDCl₃) ppm = 1.2 (d, 3H), 4.5 (m, 1H), 5.1 - 6.4 (m, 6H)

spektroskopische Daten: Trimethylsilanol

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = .1 (s, 9H), 3.1 (s, 1H, OH)

Thermolyse von (7)

Methode : flow-Ib
 Substanz : 50 %-7 in Ether
 Temperatur : 640°C
 Druck : 0.01 Torr
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 110°C
 Ergebnis : 82.1 %-32, 2.9 %-34, 14.9 %-33

Methode : flow-Ia
 Substanz : 50 %-7 in Ether
 Temperatur : 640°C
 Druck : 0.01 Torr
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 110°C
 Ergebnis : 63.5 %-7, 28.2 %-32, 1.8 %-34, 6.4 %-33

Nach präparativer GC-Abtrennung (QF1, 10%, 5m, 180°C) erhält man 32 als eine in weißen Nadeln kristallisierende Substanz mit einem Schmelzpunkt von 36.5°C.

spektroskopische Daten: 32

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃) ppm = 3.0 (s, 4H), 3.7 (2s, 6H), 5.6 (s, 2H)

IR: (Film) 3030 / 3000 / 2960 / 1735 / 1630 / 1440 / 1380 / 1260 / 1220 / 1200 / 1120 / 1160 / 920 / 740 cm⁻¹

MS: m/e (%) 184 (M⁺, 8), 153 (M⁺-OCH₃, 12), 152 (20), 125 (36), 124 (100), 93 (64), 65 (90), 59 (86)

spektroskopische Daten: 33

¹H-NMR: (80 MHz, C₆D₆) ppm = 1.4 (d, 3H, ³J_{5,4} = 7 Hz), 3.5 (d, 6H), 5.7 (m, 1H, ³J_{4,5} = 7 Hz, ³J_{4,3} = 15 Hz trans), 6.7 (dd, 1H, ³J_{3,4} = 15 Hz trans, ³J_{3,2} = 11 Hz), 7.5 (d, 1H, ³J_{2,3} = 11 Hz)

Ms(GC-Kopplung): m/e (%) 184 (M⁺, 22), 169 (M⁺-CH₃, 45), 153 (19), 152 (24), 125 (12), 124 (40), 93 (41), 79 (38), 77 (10), 65 (94), 59 (62), 53 (38), 43 (14), 38 (100)

spektroskopische Daten: 34

MS (GC-Kopplung) : m/e (%) 184 (M^+ , 4), 169 (M^+-CH_3 , 5), 162 (50), 153 (21), 152 (12), 127 (29), 125 (31), 93 (18), 79 (20), 77 (22), 65 (53), 59 (100), 53 (84), 43 (56)

Thermolyse von 12b, 12a, 35 und 36

Methode : abgeschmolzene 5 ml Ampullen
 Substanz : 30 mg 12a, 12b, 35 oder 36 in 4 ml Benzol
 Temperatur : 250°/300°C
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 90°C,
 Ergebnis : siehe Tabelle

Tabelle : Thermolyse von 12b, 12a, 35 und 36

Substrat	%- <u>12b</u>	%- <u>12a</u>	%- <u>35</u>	%- <u>36</u>	Bedingungen
<u>12a</u>	44.5	14.3	40.4	0.8	4h, 250°C
<u>12b</u>	80.0	7.8	11.3	0.9	4h, 250°C
<u>12a</u>	50.7	12.5	34.0	2.8	7h, 250°C
<u>12b</u>	68.3	9.9	19.8	2.0	7h, 250°C
<u>12b+12a</u>	16.8	4.5	13.4	65.4	10h, 300°C
<u>35</u>	28.3	15.2	55.3	1.2	4h, 250°C
<u>36</u>	0.0	0.0	0.0	100.0	4h, 250°C

spektroskopische Daten: 35

1H -NMR: (80 Mhz, C_6D_6) ppm = 1.4 (d^* , 3H, $^3J_{6,5}$ = 7 Hz, $^4J_{6,4}$ = 1.6 Hz), 3.3 (s, 6H), 5.05 - 5.4 (m, 2H), 5.4 - 5.8 (dq, 1H, $^3J_{5,6}$ = 7 Hz, $^3J_{5,4}$ = 11.5 Hz, cis), 6.4 (d^* , 1H, $^3J_{4,5}$ = 11.5 Hz, cis, $^4J_{4,6}$ = 1.6 Hz), 6.5 - 8.5 (dd, 1H, $^3J_{2,1}$ = 10.2 Hz, $^3J_{2,1}$ = 17.8 Hz)

MS: m/e (%) 198 (M^+ , 8), 183 (M^+-Me , 12), 167 (M^+-OMe , 15), 139 ($M^+-COOMe$, 6), 109 (8), 81 (70), 79 (65), 66 (12), 59 (100), 53 (43), 41 (55), 39 (30)

IR: (35)(Film) 3090 / 3005 / 2960 / 2825 / 1735 / 1640 / 1440 / 1370 / 1260 / 1225 / 1070 / 1000 / 920 / 840 / 800 / 770 / 730 cm^{-1}

Spektroskopische Daten: 36

$^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, CDCl_3) ppm = 0.9 (d, 3H), 0.5 (br, 1H), 1.75 (br, 1H), 3.3 (s, 6H), 3.85 (q, 1H), 5.35 (s, 2H)

MS: m/e (%) 198 (M^+ , 5), 183 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 10), 167 ($\text{M}^+ - \text{OMe}$, 11), 166 (34), 127 (8), 107 (23), 94 (15), 79 (63), 59 (100), 53 (15), 41 (25), 28 (70)

Thermolyse von 15

Methode : flow-Ia
 Substanz : 50% 15a : 15b = 1 : 1 in Ether
 Temperatur : 600°C
 Druck : 0.01 Torr
 Analyse GC : Marlophen 814, K 17 G, 90°C
 Ergebnis : 30%-15a/15b, 70%-37

spektroskopische Daten: 37

$^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, C_6D_6) ppm = 2.25 - 3 (m, 5H), 3.35 (s, 3H), 5.45 (s, 2H)

IR:(Film) 2980 / 2930 / 1880 / 1735 / 1630 / 1430 / 1250 / 1220 / 1190 / 1170 / 1110 / 1010 / 910 / 850 / 790 cm^{-1}

MS: m/e (%) 126 (M^+ , 14), 111 (12), 95 ($\text{M}^+ - \text{OMe}$, 16), 83 (4), 67 (100), 66 (46), 65 (14), 55 (6), 41 (36), 39 (28)

Thermolyse von 16

Methode : flow-Ia
 Substanz : 50%-16 in Ether
 Temperatur : 620°C
 Druck : 0.01 Torr
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 50°C,
 : Marlophen 814, K 17 G, 100°C
 Ergebnis : 16a-2.2%, 16b-2.1%, 16c-4.9%, 16d-8.2, 38-56%, 39-26.6%

Thermolyse von 16

Methode : abgeschmolzene 5 ml Ampullen
 Substanz : 20 mg 16 (s. u. Tabelle)
 Temperatur : 260°C
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 50°C,
 : Marlophen 814, K 17 G, 100°C
 Ergebnis : s. u. Tabelle

Tabelle : Thermolyse von 16

Substrat	%- <u>16a</u>	%- <u>16b</u>	%- <u>16c</u>	%- <u>16d</u>	%- <u>38</u>	%- <u>39</u>	Bedingungen
<u>16a</u>	4.1	2.3	2.4	3.2	85.4	2.6	Benzol, 260°C, 4h
<u>16b</u>	1.5	4.3	0.5	1.2	91.3	1.2	Benzol, 260°C, 4h
<u>16c+16d</u> (1:4)	0.5	1.2	24.6	47.6	22.4	3.7	Benzol, 260°C, 4h

spektroskopische Daten: 38¹⁷⁾

¹H-NMR: (400 MHz, C₆D₆) ppm = 1.45 (d, 3H, 6-H, ³J_{6,5} = 7 Hz, ⁴J_{6,4} = 1.5), 3.3 (s, 3H), 4.1 (t, 1H, 3-H), 5.05 (m, 2H, 1-H, 1-H), 5.5 (m, 1H, 5-H, ³J_{5,4} = 10 Hz, ³J_{5,6} = 7 Hz), 5.7 (m, 1H, 4-H, ³J_{4,5} = 10 Hz, ³J_{4,6} = 1.5 Hz), 6.0 (m, 1H, 2-H)

spektroskopische Daten: 39

¹H-NMR: (80 Mhz, C₆D₆) ppm = 1.1 (d, 3H), 2.4 - 2.7 (m, 2H), 2.7 - 3.0 (m, 1H), 3.0 - 3.3 (m, 1H), 3.45 (s, 3H), 5.5 (s, 2H)

IR: (Film) 3000 / 2980 / 2780 / 1730 / 1650 / 1440 / 1390 / 1320 / 1270 / 1200 / 1180 / 1100 / 1040 / 1025 / 970 / 840 cm⁻¹

MS: m/e (%) 140 (M⁺, 9), 125 (M⁺-Me, 26), 109 (12), 97 (9), 81 (100), 79 (59), 65 (12), 59 (22), 55 (13), 53 (42), 41 (40), 39 (40)

Thermolyse von 19

Methode : flow-Ia
 Substanz : 30% 19b:19a = 1:1 in Ether
 Temperatur : 640°C
 Druck : 0.01 Torr
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 80°C
 Ergebnis : 2.7%-19b, 2.3%-19a, 95%-40

spektroskopische Daten: 40

¹H-NMR: (80 Mhz, C₆D₆) ppm = 1.9 - 2.4 (m, 5H), 5.15 (s, 2H)

IR:(Film) 3080 / 2950 / 2920 / 2870 / 2220 / 1620 / 1450 / 1340 / 1280 /
 1170 / 1130 / 1020 / 950 / 940 / 800 / 700 / 670 cm⁻¹

MS: m/e (%) 93 (M⁺, 43), 92 (22), 66 (100), 64 (12), 53 (8), 41 (9), 39
 (40), 38 (5)

hochauflösende MS : M⁺ (C₆H₇N) ber.: 93.0577 gef.: 93.0578

Thermolyse von 22

Methode : flow-Ia
 Substanz : 30 mg 22
 : (30.5%-22c, 20.3%-22d, 11.1%-22b, 38.1%-22a)
 Temperatur : 600°C
 Druck : 0.01 Torr
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G
 : OV 101, K 70 G, 100°C
 Ergebnis : 43.2 %-30, 23.1 %-41, 20 %-42, 2.3 %-43, 11.4 %-22

Thermolyse von 22a

Methode : flow-l a
 Substanz : 10 mg 22a
 Temperatur : 550°C
 Druck : 0.01 Torr
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 70°C
 : OV 101, K 70 G, 100°C
 Ergebnis : 54.1%-30, 15.8%-41, 14.6%-42, .7%-43
 : 7.1%-22c, 1.8%-22d, 4.4%-22b, 1.5%-22a
 Präp. GC Trennung Carbowax 20M, 20%, 4m, 150°C

spektroskopische Daten: 41

¹H-NMR: (250 Mhz, C₆D₆) ppm = 1.2 (d, 3H, 6-H), 2.5 (dt, 1H, 1-H),
 2.6 - 2.75 (dd*, 1H, 5-H), 2.75 - 2.9 (dd*, 1H, 5-H), 3 - 3.2 (m, 1H, 2-H),
 5.6 (m, 2H)

IR:(Film) 3070 / 2970 / 2940 / 2880 / 2220 / 1620 / 1450 / 1380 / 1350 /
 1170 / 1100 / 1070 / 950 / 880 / 720 cm⁻¹

MS: m/e (%) 107 (M⁺, 55), 106 (48), 92 (M⁺-ME, 100), 80 (65), 79 (75),
 67 (25), 65 (42), 53 (15), 52 (23), 41 (25), 39 (56)

spektroskopische Daten: 42

¹H-NMR: (250 Mhz, C₆D₆) ppm = 1.2 (d, 3H, 6-H), 2.7 (d, 2H, 5-H), 3 (m,
 1H, 2-H), 3.2 (q, 1H, 1-H), 5.65 (s, 2H)

IR:(Film) 3070 / 2980 / 2940 / 2880 / 2220 / 1620 / 1455 / 1380 / 1345 /
 1270 / 1160 / 1100 / 1060 / 960 / 880 / 750 / 720 cm⁻¹

MS: m/e (%) 107 (M⁺, 65), 106 (55), 92 (M⁺-ME, 100), 80 (74), 79 (76),
 67 (20), 65 (38), 53 (10), 52 (13), 41 (25), 39 (44)

spektroskopische Daten: Z-3-Methyl-2,5-hexadiennitril (43)

¹H-NMR: (250 Mhz, C₆D₆) ppm = 2.08 (s, 3H, 7-H), 2.9 (d, 2H, 4-H),
 5.05 - 5.25 (m, 3H, 6-H, 6-H, 2-H), 5.6 - 5.8 (m, 1H, 5-H)

IR: (Film) 3090 / 2980 / 2920 / 2210 / 1635 / 1440 / 1390 / 1200 / 1000
 / 925 / 840 / 800 cm⁻¹

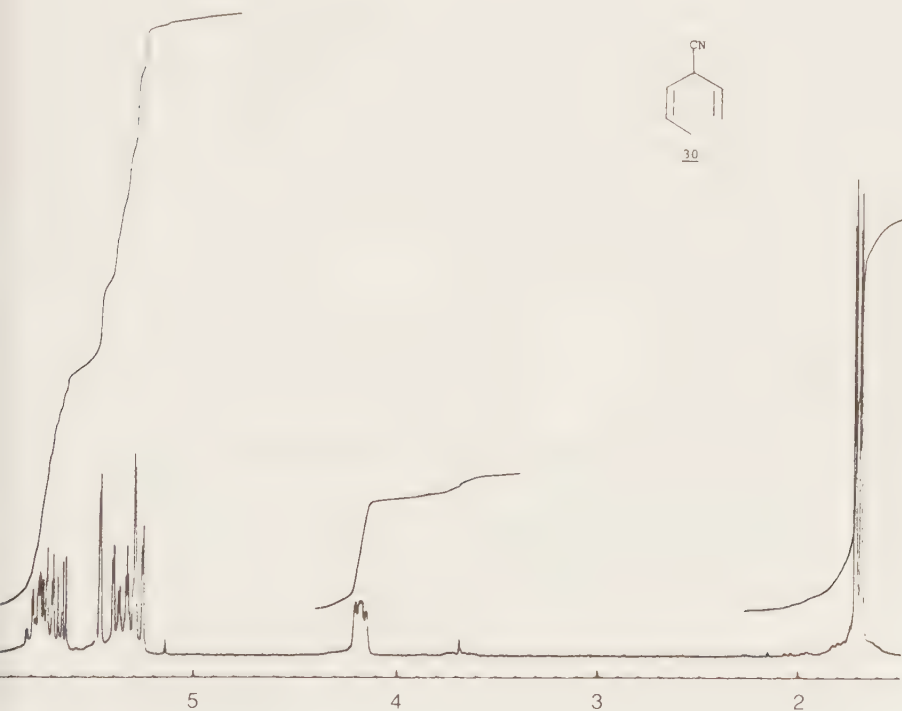
spektroskopische Daten : 30

$^1\text{H-NMR}$: (250 Mhz, C_6D_6) ppm = 1.7 (d*, 3H, 6-H), 4.2 (m, 1H, 3-H),
5.25 - 5.5 (m, 3H, 1-H, 1-H, 4-H, $^3J_{4,5} = 9 \text{ Hz (cis)}$), 5.6 - 5.85 (m,
2H, 2-H, 5-H, $^3J_{5,4} = 9 \text{ Hz (cis)}$)

IR: (Film) 3100 / 3040 / 2990 / 2930 / 2220 / 1660 / 1645 / 1450 / 1410 /
1400 / 990 / 935 / 720 cm^{-1}

MS: m/e (%) 107 (M^+ , 22), 106 (71), 92 (69), 80 (50), 79 (100), 67 (18),
65 (36), 53 (28), 52 (30), 41 (56), 39 (70)

Abbildung : $^1\text{H-NMR}$: (250 MHz, C_6D_6) von 30



Hydrierung von 7

Methode : Verfahren a
 Substanz : 100 mg 7
 Katalysator : 30 mg Pd/C
 Lösungsmittel : EtOH
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 110°C, OV 101, K 70 G, 140°C
 Ergebnis : 100 % 44

Pentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (44)

Unter Schutzgas tropft man zu 4 g (0.1 mol) NaH (Dispersion in Öl, 60%) in 300 ml abs. DMSO langsam 13.2 g (0.1 mol) Malonsäuredimethylester und rührt die Lösung bei 25°C bis das NaH vollkommen abreagiert ist. Anschließend gibt man 13.7 g (0.1 mol) 1-Brombutan in 100 ml abs. DMSO hinzu und läßt 3 h rühren. Die Reaktionslösung wird in ein Gemisch, bestehend aus 200 g Eis und 300 ml Wasser gegeben, und mehrmals mit Ether extrahiert. Die org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand bei 10 Torr fraktioniert destilliert. (präp.GC: QF1, 10%, 5 m, 180°C)
 Ausbeute 2.7 g (14% d.Th.)

spektroskopische Daten 44

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.9 (t, 3H), 1.2 - 1.5 (m, 4H), 1.9 (q, 2H), 3.35 (t, 1H), 3.8 (s, 6H)

IR: (Film) 2980 / 2915 / 2860 / 1750 / 1440 / 1350 / 1290 / 1260 / 1230 / 1200 / 1150 / 1015 cm⁻¹

MS: m/e (%) 157 (M⁺-OCH₃, 20), 145 (6), 132 (McLafferty, 100), 100 (50), 69 (34), 59 (26), 55 (34)

2-Methyl-butan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (46)

Zu 4 g (0.1 mol) NaH (Dispersion in Öl, 60%) in 200 ml abs. DMSO werden 14 g (0.1 mol) Malonsäuredimethylester langsam hinzugeotropft. Nach 1 h fügt man 14 g (0.1 mol) 2-Brombutan in 100 ml abs. DMSO hinzu und rührt

14 h bei 80°C. Dann gibt man die Reaktionslösung in eine Mischung aus Eis und Wasser (500 g), digeriert mit Ether, trocknet über Na_2SO_4 und erhält nach Abrotieren des Lösungsmittels 13.4 g Rohprodukt (Ausbeute 71 % d.Th.), das gaschromatographisch gereinigt werden kann. (DC 200, 20 %, 1 m, 170°C)

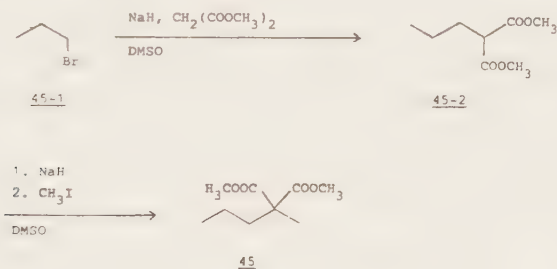
spektroskopische Daten 46:

^1H -NMR: (80 Mhz, CDCl_3) ppm = 0.9 (d,t, 6H), 1.05 - 1.5 (m, 2H), 1.95 - 2.35 (m, 1H), 3.25 (d, 1H), 3.7 (s, 6H)

IR: (Film) 2980 / 2930 / 2880 / 1740 / 1460 / 1440 / 1310 / 1250 / 1200 / 1150 / 1020 cm^{-1}

MS: m/e (%) 157 (M^+ -OMe, 18), 133 (7), 132 (McLafferty, 100), 101 (28), 100 (32), 69 (30), 59 (19), 55 (6), 41 (28)

Pentan-2,2-dicarbonsäuredimethylester 45



a) n-Butan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (45-2)

Durch Umsetzung von 2.4 g NaH (0.1 mol) in 200 ml abs. DMSO mit 13.2 g (0.1 mol) Malonsäuredimethylester (1 h) und anschließender Zugabe von 12.3 g (0.1 mol) 1-Brompropan (45-1) (3 h, 60°C) erhält man nach wässriger Aufarbeitung und fraktionierter Destillation 13.2 g n-Butan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (Ausbeute 75.8 % d.Th., Sdp.: 55°-60°C, 0.01 Torr)

^1H -NMR: von 45-2 (80 Mhz, CDCl_3) ppm = .9 (t, 3H), 1.3 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 3.4 (t, 1H), 3.8 (s, 6H)

b) Darstellung von 45

Die Umsetzung und die Aufarbeitung von 8.5 g (0.05 mol) Butan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (45-2) mit 2 g (0.05 mol) NaH (Dispersion in Öl, 60%) und 7.1 g (0.05 mol) Methyljodid erfolgt analog a). Sdp.: 61°- 64°C, 0.01 Torr. Ausbeute: 7.8 g (86.4 % d.Th.)

spektroskopische Daten 45

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.9 (t, 3H), 1 - 1.3 (m, 2H), 1.35 (s, 3H) 1.65 - 1.95 (m, 2H), 3.7 (s, 6H)

IR:(Film) 3000 / 2980 / 2880 / 1735 / 1450 / 1380 / 1300 / 1280 / 1250 / 1220 / 1150 / 1130 /1080 / 980 / 750 cm⁻¹

MS: m/e (%) 173 (M⁺-CH₃, 1), 157 (M⁺-CH₃, 19), 146 (McLafferty, 100), 115 (39), 114 (66), 97 (8), 86 (20), 73 (31), 69 (56), 59 (30), 41 (60)

Hydrierung von 12

Methode	: F 2.2.a
Substanz	: 50 mg <u>12b</u> : <u>12a</u> = 60 : 40
Katalysator	: 25 mg Pd/C
Lösungsmittel	: EtOH
Analyse GC	: Carbowax 20M, K 24 G, 90°C, OV 101, K 70 G, 110°C
Ergebnis	: 78.7 %-B9, 19.4 %- <u>12b</u> , 1.9 %- <u>12a</u>

2-Methyl-pentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (47)

Eine Suspension von 2.4 g (0.01 mol) NaH in 300 ml abs. DMSO setzt man bei Raumtemperatur mit 13.2 g (0.01 mol) Malonsäuredimethylester um. Zu der klaren Reaktionslösung gibt man anschließend 15.1 g (0.01 mol) 2-Penthylbromid, rührt 3h und hydrolisiert dann mit 400 ml Wasser. Die wäßrige Phase wird 5 mal mit 60 ml Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen trocknet man über Natriumsulfat und evaporiert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt ist laut GC-Analyse nur zu 2 % verunreinigt und kann mittels präp. GC (QF1, 10%, 5m,140°C,)

hochgereinigt werden. Ausbeute 8 g (39.6 % d.Th.)

spektroskopische Daten: 47

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.9 (t,d, 6H), 1.3 (br, 4H), 2.2 (br, 1H), 3.25 (d, 1H), 3.7 (s, 6H)

IR:(Film) 2980 / 2880 / 1740 / 1470 / 1435 / 1380 / 1260 / 1200 / 1150 / 1090 / 1020 / 1010 cm⁻¹

MS: m/e (%) 203 (M⁺+1, 0.1), 171 (M⁺-OMe, 11), 143 (6), 132 (McLafferty, 100), 100 (50), 83 (6), 69 (22), 59 (14), 55 (12), 43 (18), 41 (20)

Hydrierung von 15a

Methode : Verfahren a
 Substanz : 50 mg
 Katalysator : 60 mg Pd/C
 Lösungsmittel : Isooctan
 Analyse GC : Marlophen 814, K 17 G, 90°C, OV 101, K 70 G, 90°C
 Ergebnis : 42.3%-49, 2.5%-50, 37.2%-51a, 18%-48

Hydrierung von 15b

Methode : Verfahren a
 Substanz : 50 mg
 Katalysator : 60 mg Pd/C
 Lösungsmittel : Isooctan
 Analyse GC : Marlophen 814, K 17 G, 90°C, OV 101, K 70 G, 90°C
 Ergebnis : 54%-49, 3.1%-50, 39%-51b, 2.5%-48

Hydrierung von 15

Methode : Verfahren b

Substanz : 5 mg 15

Katalysator : siehe Tabelle

Lösungsmittel : siehe Tabelle

Analyse GC : Marlophen 814, K 17 G, 90°C, OV 101, K 70 G, 90°C

Ergebnis : siehe Tabelle

Tabelle : Hydrierung von 15

Substrat	%- <u>48</u>	%- <u>49</u>	%- <u>50</u>	%- <u>51a</u>	%- <u>51b</u>	Bedingungen	
<u>15b</u>	5.2	65.4	0.0	0.0	29.2	Pd/C, 82	mg, Isooktan
<u>15b</u>	0.0	8.0	0.0	0.0	92.0	Rh/C, 95	mg, Isooktan
<u>15b</u>	11.8	48.2	0.0	0.0	39.9	Pd/C, 61	mg, EtOH
<u>15b</u>	5.4	55.1	0.0	0.0	39.5	Pd/C, 300	mg, EtOH
<u>15b</u>	5.6	21.7	0.0	0.0	71.6	Rh/C, 63	mg, EtOH
<u>15b</u>	5.2	4.7	0.0	0.0	90.1	Pt/C, 72	mg, EtOH
<u>15a</u>	12.0	53.2	1.5	33.3	0.0	Pd/C, 73	mg, EtOH
<u>15a</u>	5.2	2.7	0.0	92.1	0.0	Pt/C, 68	mg, EtOH

2-Methyl-pentansäuremethylester (49)



a) 2-Methyl-pentannitril (55)

Eine Mischung, bestehend aus 300 ml 90%-igem Ethanol, 19,6 g (0,4 mol) NaCN, 30,2 g (0,2 mol) 2-Brompentan (49-1) mit 2 g NaI wird 15 h unter Rückfluß gekocht. Dann filtriert man ab, verdampft das Lösungsmittel und kondensiert das Rohprodukt um.

Ausbeute 6,6 g (34% d. Th.)

(Die benutzten Gefäße sollten mit einer schwach alkalischen 20% - 30% - Fe(II)SO₄ - Lösung gesäubert werden, alle Rückstände - Filterpapiere, Kondensationsrückstand - sollten in gleicher Weise vernichtet werden !)

spektroskopische Daten: 55

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0,8 - 1,7 (m, 10H), 2,6 (m, 1H)

IR: (Film) 2970 / 2940 / 2880 / 2220 / 1460 / 1380 / 1160 / 1130 / 1105 / 1000 / 930 / 780 / 740 cm⁻¹

MS: m/e (%) 97 (M⁺, 0,2), 96 (M⁺-1, 4), 82 (10), 69 (8), 68 (7),

55 (100), 54 (40), 43 (65), 41 (42), 39 (22)

b) 2-Methyl-pentansäure (49-2)

6,6 g (0,068 mol) 2-Methyl-Pentannitril (55) werden mit 5,4 g (0,14 mol) NaOH in 30 ml Ethanol und 60 ml Wasser über Nacht unter Rückfluß gekocht. Dann verdünnt man mit 100 ml Wasser und kühlt auf Raumtemperatur ab. Die Lösung wird zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert (Extrakt wird verworfen). Nun säuert man unter Eiskühlung vorsichtig mit 33%-iger

Schwefelsäure an, sättigt mit Kochsalz und extrahiert mit Ether. Die Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand umkondensiert. Das Produkt kann durch NMR und IR als die gewünschte Säure charakterisiert werden.

c) Darstellung von 49

Die Säure 49-2 wird in 100 ml Ether aufgenommen und solange mit einer etherischen Lösung an Diazomethan versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Nach Abrotieren des Lösungsmittel und Kurzwegdestillation erhält man 7.3 g (82.5% d.Th., über beide Schritte b, c) einer süßlich riechenden, farblosen Flüssigkeit, die durch GC-Trennung hochgereinigt werden kann. (Trixylylphosphat 15%, 5m, 145°C)

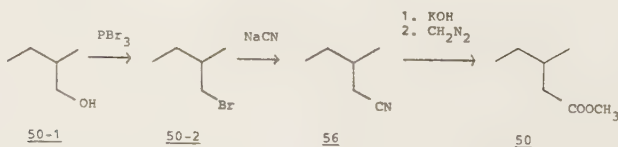
spektroskopische Daten: 49

$^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, CDCl_3) ppm = 0.85 (t, 3H), 1.1 (d, 3H), 1.2 - 1.65 (m, 4H), 2.2 - 2.55 (m, 1H), 3.65 (s, 3H)

IR: (Film) 2985 / 2940 / 2880 / 1730 / 1470 / 1455 / 1420 / 1380 / 1300 / 1250 / 1220 / 1150 / 1090 / 1000 / 920 / 740 cm^{-1}

MS: m/e (%) 130 (M^+ , 0.2), 115 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 3), 101 (12), 99 (14), 88 (McLafferty, 100), 71 (24), 59 (14), 57 (23), 55 (16), 43 (72)

3-Methyl-pentansäuremethylester (50)



a) Darstellung von 2-Methyl-1-brombutan (50-2)

In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter werden 60 g (0.2 mol) Phosphorsäuretribromid vorgelegt. Hierzu tropft man sehr

langsam 4.3 g (0.48 mol) 2-Methyl-butanol-1 (50-1), so daß die Reaktionstemperatur nicht über 10°C steigt, und läßt danach 12 h bei Raumtemperatur stehen. Anschließend kühlt man mit einem Eis/Kochsalz Gemisch 1/2 h und dekantiert ab. Das Reaktionsprodukt wird in 300 ml Wasser aufgenommen und solange mit Soda versetzt, bis keine CO₂-Entwicklung mehr stattfindet. Dann sättigt man mit Kochsalz, extrahiert mit Chloroform, trocknet über Calciumchlorid und rotiert das Lösungsmittel ab. Das Bromid kann ohne weitere Reinigung für den nächsten Schritt eingesetzt werden. Ausbeute 61.6 g (85% d.Th.)

b) Darstellung von 3-Methyl-pentannitril 56

61.6 g (0.41 mol) 2-Methyl-1-brombutan (50-2) werden mit 25 g (0.5 mol) NaCN und 2 g NaI analog der Vorschrift 49 a) umgesetzt. Ausbeute 21.4 g (53.7% d.Th.)

spektroskopische Daten 56

¹H-NMR: (400 MHz, C₆D₆) ppm = 0.9 (t, 3H, 5-H), 1.5 (d, 3H, 6-H), 1.32 (m, 1H, 4-H), 1.43 (m, 1H, 4-H), 1.75 (m, 1H, 3-H), 2.2 (dd, 1H, 2-H), 2.29 (dd, 1H, 2-H)

IR:(Film) 2970 / 2940 / 2880 / 2225 / 1460 / 1430 / 1380 / 1350 / 1160 / 1020 / 970 / 890 / 870 / 770 cm⁻¹

MS: m/e (%) 96 (M⁺-1, 1), 82 (5), 68 (7), 67 (5), 66 (2), 57 (100), 55 (12), 43 (5), 42 (16), 41 (70), 39 (22), 38 (4)

c) Darstellung von 50

5 g (0.051 mol) 3-Methyl-pentannitril (56) werden analog der Vorschrift (s. o.) 49 b) mit 4 g (0.1 mol) KOH verseift und anschließend entsprechend 49 c) verestert. Ausbeute 2.3 g (34.7% d.Th.)

spektroskopische Daten: 50

¹H-NMR: (400 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.9 (t,d, 6H), 1.2 (m, 1H, 4-H), 1.33 (m, 1H, 4-H), 1.87 (m, 1H, 3-H), 2.08 (dd, 1H, 2-H), 2.3 (dd, 1H, 2-H)

IR:(Film) 2985 / 2940 / 2880 / 1745 / 1470 / 1440 / 1380 / 1360 / 1320 / 1290 / 1250 / 1200 / 1180 / 1020 / 880 / 840 / 780 cm⁻¹

MS: m/e (%) (von 50) 130 (M^+ , 0.7), 115 (M^+-Me , 3), 101 (12), 99 (14), 87 (6), 74 (McLafferty, 100), 59 (30), 55 (12), 55 (12), 43 (44), 41 (30), 39 (18)

Darstellung von 2-Ethyl-cyclopropan-carbonsäuremethylester (51)

24.5 g (0.18 mol) Kalium-tert.-butanolat werden in 200 ml abs. DMSO gelöst. Bei 25°C tropft man 24.5 g (0.18 mol) Butylbromid zu. Das gasförmige Reaktionsprodukt wird in einer Kühlfalle bei - 78°C aufgefangen und nach Ende der Reaktion bei 0°C in ein Schlenkgefäß umkondensiert. NMR-Analyse: 80% 1-Buten und 20% 2-Buten.

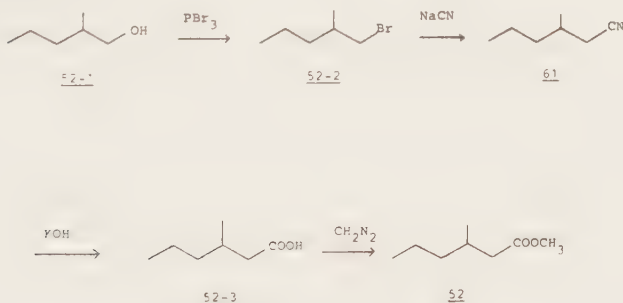
Zu 12 ml Buten, 0.9 g CuCl und 1.2 g CuCl₂ tropft man bei Raumtemperatur unter Argon 13g (0.13 mol) Diazoessigsäuremethylester und rührt 2 h nach. Die Reaktionslösung wird in 50 ml Ether aufgenommen und abfiltriert. Nach Abrotieren des Lösungsmittels erhält man neben 30% Fumar- und Maleinsäuremethylester noch vier weitere Produkte (33.5 : 3.9 : 55 : 7.6), die chromatographisch nur analytisch trennbar sind. Die Hauptprodukte können durch GC-Vergleich mit den Hydrierprodukten der Hydrierung von 15a und 15b den Verbindungen 51b (33.5%) und 51a (55%) zugeordnet werden.

Hydrierung von 16a

Methode	: Verfahren a
Substanz	: 5 mg <u>16a</u>
Katalysator	: 25 mg Pd/C
Lösungsmittel	: Ethanol
Analyse GC	: Carbowax 20M, K 24 G, 60°C, OV 101, K 70 G, 60°C
Ergebnis	: 12.7%- <u>52</u> , 42.5%- <u>53</u> , 44.8%- <u>16a</u>

Hydrierung von 16b

Methode : Verfahren a
 Substanz : 5 mg 16b
 Katalysator : 25 mg Pd/C
 Lösungsmittel : Ethanol
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 60°C, OV 101, K 70 G, 60°C
 Ergebnis : 9.8%-52, 51.8%-53, 38.4%-16b

3-Methyl-hexancarbonsäuremethylester (52)2-Methyl-1-brompentan (52-2)

Setzt man 20.4 g (0.2 mol) 2-Methylpentanol (52-1) mit Phosphortribromid analog der Vorschrift für 2-Methyl-1-brombutan (s. 50 a) um, so erhält man in 76%-iger Ausbeute 25.2 (0.15 mol) 2-Methyl-1-Brompentan.

3-Methylhexannitril (61)

In 300 ml 90%-igem Ethanol rührt man 15 h unter Rückfluß 13 g (0.08 mol) 2-Methyl-1-brompentan mit 7.4 g (0.15 mol) Natriumcyanid und 1.3 g Natriumjodid (0.008 mol). Anschließend filtriert man die Lösung ab, verdünnt mit 200 ml Wasser, extrahiert mit Ether, trocknet über Natriumsulfat, rotiert das Lösungsmittel ab und kondensiert im Vakuum um.

Man erhält 1.6 g einer farblosen Flüssigkeit, die zu 35% aus 2-Methyl-pentanol (52-1) und 65% aus 3-Methylhexannitril (61) besteht (präp. GC Trennung, Carbowax 20M, 20%, 4 m 100°C).

spektroskopische Daten: 61

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) $\bar{\text{ppm}}$ = 0.8 - 1.15 (m, 6H), 1.2 - 1.5 (m, 4H), 1.6 - 2 (m, 1H), 2.3 (d*, 2H)

IR:(Film) 2970 / 2940 / 2880 / 2225 / 1470 / 1430 / 1390 cm^{-1}

MS: m/e (%) 110 (M⁺-H, 3), 96 (M⁺-Me, 10), 82 (2), 71 (60), 69 (20), 68 (24), 55 (22), 54 (18), 43 (100), 41 (45)

<u>hochauflösende MS:</u> M ⁺	(C ₇ H ₁₃ N)	ber.: 111.1048	gef.: 111.1061
	M ⁺ -H (C ₇ H ₁₂ N)	ber.: 110.0970	gef.: 110.0970
	M ⁺ -Me (C ₆ H ₁₀ N)	ber.: 96.0813	gef.: 96.0813

3-Methylhexansäure (52-3)

In 30 ml 30%-igem Ethanol werden 0.5 g (4.5 mmol) 3-Methylhexannitril (61) mit 0.36 g (9 mmol) Natriumhydroxid 15 h unter Rückfluß gekocht. Dann verdünnt man mit 50 ml Wasser und säuert mit konzentrierter Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 2 an, sättigt mit Kochsalz und schüttelt mit Ether aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat dampft man das Lösungsmittel (Ethanol/Ether) vollständig ab. Das IR zeigt deutlich die für Säuren charakteristische Absorption und den Verlust der Nitrilgruppe.

Ausbeute 0.47 g (80% d.Th.)

3-Methylhexansäuremethylester (52)

0.5 g 3-Methylhexansäure (52-3) werden in 60 ml Ether gelöst und mit 40 ml einer 2%-igen Diazomethanlösung in Ether bei 25°C 10 min langsam gerührt. Den Überschuß an Diazomethan setzt man mit Essigsäure um, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, und trennt mittels präp. GC (Tri.-2,4-xylylphospat, 15%, 5m, 120°C) den Ester 52 ab.

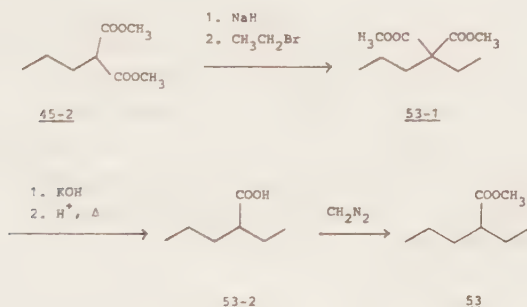
spektroskopische Daten: 52

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.8 - 0.95 (m, 6H), 1.1 - 1.5 (m, 4H), 1.75 - 2.4 (m, 3H), 3.6 (s, 3H)

IR: (Film) 2980 / 2920 / 2880 / 1740 / 1460 / 1440 / 1380 / 1300 / 1260 / 1230 / 1200 / 1180 / 1130 / 1110 / 1020 cm⁻¹

MS: m/e (%) 144 (M⁺, 0.5), 129 (M⁺-Me, 1), 113 (M⁺-OMe, 10), 101 (18), 87 (5), 74 (McLafferty, 100), 69 (12), 59 (COOME, 18), 43 (38), 41 (25)

2-Ethylpentancarbonsäuremethylester (53)



Hexan-3,3-dicarbonsäuredimethylester (53-1)

Zu 6.5 g (0.27 mol) NaH in 500 ml abs. DMSO tropft man 47.3 g (0.27 mol) Butan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (45-2) und läßt 1 h bei Raumtemperatur reagieren, dann fügt man 50 g (0.45 mol) 1-Bromethan hinzu und rührt 3 h. Anschließend gibt man die Reaktionslösung in 500 ml einer 50%-igen Kochsalzlösung, extrahiert mit Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen nochmals mit wenig Wasser DMSO frei, trocknet über Natriumsulfat, evaporiert das Lösungsmittel und destilliert im Vakuum (Sdp.: 55°C, 0.01 Torr). Ausbeute: 17.3 g (31.7 % d.Th.)

spektroskopische Daten: 53-1

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.95 (m, 6H), 1 - 1.3 (m, 2H), 1.7 - 2.1 (m, 4H), 3.65 (s, 6H)

IR:(Film) (53-1) 2980 / 2880 / 1735 / 1460 / 1440 / 1300 / 1270 / 1235 / 1150 / 1130 / 1020 / 950 / 800 cm^{-1}

MS: m/e (%) (53-1) 171 ($\text{M}^+\text{-OMe}$, 18), 160 (McLafferty, 60), 145 (100), 143 (42), 128 (60), 113 (50), 100 (41), 83 (70), 63 (44), 59 (74), 55 (70), 41 (50)

2-Ethylpentansäure (53-2)

In einem 500 ml Rundkolben werden 17.3 g (0.09 mol) Hexan-3,3-dicarbon-säuredimethylester (53-1) mit 20 g (0.36 mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser 8 h unter Rückfluß erhitzt. Dann kühlt man die Reaktionslösung ab, gibt vorsichtig 50 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erhitzt erneut 6-7 h unter Rückfluß, wobei eine kontinuierliche Gasentwicklung (CO_2) beobachtet wird. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Kochsalz gesättigt, mit Ether erschöpfend extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vollständig im Wasserstrahlvakuum (10 Torr) abgedampft. Ein IR des Rückstands (2.5 g 22% d.Th.) zeigt Absorption im Bereich von 3500-2500 cm^{-1} (Säurefunktion) und wird ohne weitere Reinigung im folgenden Schritt eingesetzt.

2-Ethylpentansäuremethylester (53)

Man nimmt die Säure (53-2) in 80 ml auf und gibt portionsweise 150 ml einer 2%-igen Diazomethanolösung in Ether hinzu, rührt 10 min nach und fängt das überschüssige Diazomethan mit Essigsäure ab. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mittels präp. GC (DC 200, 1m, 85°C) aufgetrennt.

spektroskopische Daten: 53

$^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, CDCl_3) ppm = 0.75 - 0.95 (m, 6H), 1.15 - 1.75 (m, 6H), 2.1 - 2.45 (m, 1H), 3.65 (s, 3H)

IR:(Film) 2965 /2940 / 2880 / 1740 / 1460 / 1435 / 1380 / 1270 / 1240 /1195 /1175 /1150 /1000 / 920 / 800 cm^{-1}

MS: m/e (%) 129 ($\text{M}^+\text{-Me}$, 2), 116 (McLafferty, 20), 115 ($\text{M}^+\text{-Et}$, 20), 113 (12), 102 (McLafferty, 70), 101 (12), 87 (100), 85 (30), 69 (10), 59 (14), 55 (22), 43 (98), 41 (34), 39 (16)

Hydrierung von 19a

Methode : Verfahren a
 Substanz : 20 mg 19a
 Katalysator : 60 mg Pd/BaSO₄
 Lösungsmittel : EtOH
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 65°C
 : Marlophen 814, K 17 G, 120°C
 Ergebnis : 47.6%-54, 12.3%-55, 2.7%-56, 36.9%-57a

Hydrierung von 19b

Methode : Verfahren b
 Substanz : 3%-19b in Ethanol
 Katalysator : s.u. Tabelle
 Lösungsmittel : EtOH
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 65°C
 : Marlophen 814, K 17 G, 120°C
 Ergebnis : s.u. Tabelle

Tabelle : Hydrierung von 19b

Substrat %-54 %-55 %-56 %-57b %-57a %-58 Bedingungen, (Massenverlust)

<u>19b</u>	65.4	20.2	0.0	0.0	0.0	14.4	Pd/C	10 mg, (85 %)
<u>19b</u>	34.0	0.0	0.0	64.0	0.0	0.0	Rh/C	11 mg, (90 %)
<u>19b</u>	12.3	5.7	0.0	78.3	0.0	3.6	Pd/Mohr	10 mg, (0 %)
<u>19b</u>	35.9	10.7	0.0	53.3	0.0	0.0	Pd/BaSO ₄	4 mg, (0 %)
<u>19b</u>	1.1	0.4	0.0	98.2	0.0	0.0	Pt/C	10 mg, (0 %)
<u>19b</u>	0.6	0.7	0.0	98.7	0.0	0.0	Pt/Mohr	2 mg, (0 %)

Hydrierung von 19b

Methode : Verfahren a
 Substanz : 18 mg 19b
 Katalysator : 62 mg Pd/BaSO₄
 Lösungsmittel : EtOH
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 65°C
 : Marlophen 814, K 17 G, 120°C
 Ergebnis : 49.8%-54, 18.7%-55, 1.7%-56, 29%-57b

spektroskopische Daten: 54

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.9 (t, 3H), 1.2 - 1.8 (m, 6H), 2.3 (t, 2H)

IR:(Film) 2980 / 2940 / 2890 / 2220 / 1470 / 1430 / 1380 / 740 cm⁻¹

MS: m/e (%) 96 (M⁺-1, 15), 82 (24), 67 (20), 68 (25), 57 (30), 55 (36), 54 (80), 41(100)

hochauflösende MS : M⁺+1 (C₆H₁₂N) ber.: 98.0967 gef.: 98.0975

hochauflösende MS : M⁺-1 (C₆H₁₀N) ber.: 96.0811 gef.: 96.0811

spektroskopische Daten: 57a

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.75 (m,1H), 0.9 - 1.25 (m, 5H), 1.3 - 1.85 (m, 3H)

IR:(Film) 3100 / 3050 / 3020 / 2970 / 2940 /2880 / 2220 / 1460 / 1380 / 1350 / 1310 / 1180 / 1120 / 1110 / 1080 / 1055 /970 / 960 / 940 / 850 / 775 / 760 / 740 cm⁻¹

hochauflösende MS : M⁺-1 (C₆H₈N) ber.: 94.0655 gef.: 94.0648

hochauflösende MS : M⁺-CN (C₅H₉) ber.: 69.0702 gef.: 69.0714

Isomerisierung von 57a zu 57b

In einer Argon-Atmosphäre werden 55 mg (0.6 mmol) 57a mit 5 mg (0.04 mmol) Kalium-tert.-butanolat in 3 ml abs. Ethanol bei Raumtemperatur 15 min lang gerührt. Dann stoppt man die Reaktion durch Zugabe von 0.1 ml Wasser. Eine GC Analyse (Carbowax 20M, K 24 G, 65°C, Marlophen 814, K 17 G, 120°C) zeigt die Bildung einer von 57a verschiedenen Substanz, die mit dem Hydrierprodukt 57b identisch ist.

Hydrierung von 22c und 22b/22d

Methode : Verfahren a
 Substanz : 15 mg 22c, 18 mg 22b/22d
 Katalysator : s.u. Tabelle
 Lösungsmittel : EtOH
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 65°C
 : OV 101, K 70 G, 100°C
 Ergebnis : s.u. Tabelle
 Präp. GC Trennung Carbowax 20 M, 20%, 4m, 150°C

Tabelle : Hydrierung von 22, 22b/22d

Substrat	%- <u>61</u>	%- <u>59</u>	%- <u>60</u>	%- <u>63</u>	%- <u>62</u>	Bedingungen
<u>22d+22b</u>	2.5	67.3	28.7	0.0	1.5	Pt/C, 35 mg, EtOH
<u>22d+22b</u>	59.8	22.2	14.2	0.0	3.2	Pd/BaSO ₄ , 31 mg, EtOH
<u>22c</u>	1.9	0.0	0.0	97.3	0.8	Pt/C, 61 mg, EtOH
<u>22c</u>	53.3	0.0	0.0	44.5	2.2	Pd/BaSO ₄ , 33 mg, EtOH

spektroskopische Daten: 59 + 60 -Gemisch

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.8 - 1.8 (m)

IR: (Film) 3010 / 2970 / 2940 / 2880 / 2220 / 1460 / 1380 / 1100 / 1060 / 980 / 840 cm⁻¹ (MS: m/e (%) s.u.)

spektroskopische Daten: 63

$^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, CDCl_3) ppm = 0.8 - 1.7 (m)

IR: (Film) 3020 / 2980 / 2940 / 2880 / 2220 / 1460 / 1400 / 1310 / 1170 / 1130 / 1100 / 1070 / 1020 / 930 / 770 / 750 / 730 cm^{-1} (MS: m/e (%) s.u.)

59, 60 und 63 zeigen das gleiche Fragmentierungsschema mit nur geringen Intensitätsunterschieden (GC-MS-Kopplung)

MS: m/e (%) 109 (M^+ , 2), 108 (M^+-H , 5), 94 (M^+-Me , 5), 81 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4^+$, HCNH , 20), 82 ($\text{M}^+-\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4^+$, 23), 68 (100), 51 (54), 54 (26), 53 (23), 42 (70), 41 (65), 39 (35), 27 (23), 26 (43)

1,1-Dicyanopenten (78)

In 400 ml Eiswasser werden 20 g (0.3 mol) Malonsäuredinitril gelöst und nach Zugabe von 50 g (0.69 mol) Butyraldehyd 3 h gerührt. Nach Extraktion mit Ether und Trocknen über Natriumsulfat isoliert man durch Vakuumdestillation 35 g eines leicht polymerisierenden, farblosen Öls (Sdp.= 84°C, 10 Torr, 97% d.Th., präp. GC Trennung, DC 200, 20%, 5 m, 100°C).

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.9 (t, 3H), 2.6 (sextett, 2H), 2.6 (q, 2H), 7.3 (t, 1H)

IR: (Film) 3020 / 2970 / 2940 / 2810 / 2220 / 1610 / 1460 / 1380 / 1340 / 1050 / 930 cm⁻¹

MS: m/e (%) 120 (M⁺, 8), 91 (6), 80 (4), 66 (2), 55 (100), 38 (20)

Hydrierung von 78

Methode : Verfahren b
 Substanz : 4 mg in 0.1ml EtOH
 Katalysator : siehe Tabelle
 Lösungsmittel : EtOH
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 100°C
 Ergebnis : siehe Tabelle

Reaktionszeit	<u>78</u>	<u>70</u>	Katalysator	Massenverlust
60 min	17 %	83 %	19.7 mg Pt/C	61 %
40 min	38 %	62 %	7.3 mg Pt/C	27 %
45 min	2 %	98 %	5.9 mg Pt/Mohr	0 %
2 min	24 %	76 %	7.8 mg Pd/Mohr	70 %
2 min	8 %	93 %	14 mg Pd/C	45 %
50 min	48 %	52 %	14 mg Rh/C	27 %
6 min	-	100 %	20 mg Pd/BaSO ₄	80 %
60 min	59 %	41 %	13 mg Wilkinson/EtOH	33 %
90 min	52 %	48 %	23 mg Wilkinson/C ₆ H ₆	40 %

Hydrierung von 72

Methode : Verfahren b
 Substanz : 4.3 mg in EtOH
 Katalysator : siehe Tabelle
 Lösungsmittel : EtOH
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 100°C
 Ergebnis : siehe Tabelle

Reaktionszeit	<u>72</u>	<u>70</u>	Katalysator	Massenverlust
22 min	-	100 %	20 mg Pt/C	42 %
31 min	14 %	86 %	5.7 mg Pt/Mohr	0 %
2 min	2	98 %	3.7 mg Pd/Mohr	80 %
60 min	37 %	63 %	12.0 mg Wilkinson/EtOH	15 %

4-Pentennitril (76)

In 100 ml 90%-igem Ethanol werden 6.6 g (0.048 mol) 1-Brombuten-3, 4.8 g (0.048 mol) Natriumcyanid und 0.87 g (5.8 mmol) Natriumjodid 15 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert ab, löst das Filtrat in 300 ml Wasser, extrahiert mit Ether, trocknet über Natriumsulfat und gewinnt nach Abdestillation des Lösungsmittels 3.4 g (87% d.Th.) 4-Pentennitril (präp. GC Trennung, Carbowax 20M, 20%, 4m, 140°C).

spektroskopische Daten: 76

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 2.4 (m, 4H), 5 - 5.3 (m, 2H), 5.6 - 6 (m, 1H)

IR:(Film) 3080 / 2980 / 2930 / 2222 / 1640 / 1450 / 1430 / 1000 / 920 cm⁻¹

MS: m/e (%) 81 (M⁺, 24), 54 (28), 52 (10) 50 (40), 41 (100), 39 (40)

spektroskopische Daten: 74

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 1.1 (t, 3H), 2.5 (quintett, 2H), 5.25 (d*, 1H), 6.5 (dt, 1H)

IR: (Film) 3040 / 2980 / 2940 / 2880 / 2222 / 1600 / 1465 / 1425 / 1380 / 1110 / 1040 / 960 (trans, C=C) / 940 cm⁻¹

spektroskopische Daten: 75

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 1.75 (d*, 3H), 3.1 (d*, 2H), 5.2 - 6.1 (m, 2H)

IR: (Film) 3040 / 2980 / 2945 / 2922 / 2225 / 1450 / 1420 / 1380 / 1060 / 1040 / 965 (trans, C=C) / 920 cm⁻¹

Hydrierung von 74, 75 und 76

Methode : Verfahren b
 Substanz : 0.08 ml einer 2%-igen Lösung 74 (bzw. 75, 76)
 Katalysator : 12 mg - 14 mg Pd/Mohr
 Lösungsmittel : EtOH
 Analyse GC : Marlophen 814, K 17 G, 100°C
 Ergebnis : 100%-77 (kein Massenverlust feststellbar)

Hydrierung von 1,1-Dicyano-2-vinylcyclopropan 69¹⁹⁾

Methode : Verfahren b
 Substanz : 0.08 ml einer 2%-igen Lösung 69 in EtOH
 Katalysator : siehe Tabelle
 Lösungsmittel : EtOH
 Analyse GC : Carbowax 20M, K 24 G, 110°C
 Ergebnis : 10%-69, 33%-70, 1%-71, 38%-72, 18%-73
 (kein Massenverlust feststellbar)

1,1-Dicyano-2-methylbutan 71

Zu 2.4 g (0.1 mol) NaH in 250 ml DMSO tropft man bei 40°C 6.6 g (0.1 mol) Malonsäuredinitril in 50 ml DMSO (Argonatmosphäre), rührt 1 h nach, tropft 13.7 g (0.1 mol) sec.-Butylbromid zu und rührt 5 h. Die Reaktionslösung wird in 300 ml Eiswasser gegossen und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der Etherphase über Natriumsulfat und Evaporierung des Lösungsmittels erhält man 9.3 g eines farblosen Öls, das durch präp. GC Trennung (DC 200, 20%, 1 m, 80°C) hochgereinigt werden kann.

¹H-NMR: (80 Mhz, CDCl₃) ppm = 0.9 (t, 3H), 1.2 (d, 3H), 1.6 (m, 2H), 2.1 (m, 1H), 3.65 (d, 1H)

IR: (Film) 2990 / 2920 / 2890 / 2230 / 1715 / 1460 / 1390 / 1220 / 1130 / 1050 / 970 / 930 / 860 cm⁻¹

MS: m/e (%) 122 (M⁺, 1), 107 (M⁺-Me, 1.5), 93 (M⁺-Et, 1.4), 79 (8), 67 (12), 57 (100), 41 (60)

9.4 Thermolysen

9.4.1 Berechnung der Aktivierungsparameter

Die Berechnung der Ausgleichsgeraden für die Auftragung $\ln(k)$ gegen $1/T$ (Arrheniusplot) erfolgte nach den in Kap. 5.1 aufgeführten Gleichungen. Hierbei wurden die statistischen Gewichte (GS) auf ganze Zahlen auf- bzw. abgerundet.

$$k = A \cdot \exp \left(- E_a / (R \cdot T) \right)$$

Die Aktivierungsparameter wurden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T$$

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln (A \cdot h / (k \cdot T \cdot e))$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

Konstanten:

$$R = 1.9872 \text{ cal/mol} = 4.184 \text{ J/mol}$$

$$h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$k = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$e = 2.71828$$

9.4.2 Berechnete Konzentrations-Zeitkurven

Bei den nachfolgend aufgeführten Datenpunkten handelt es sich um berechnete (fiktive) Werte, die zur Bestimmung der prozentualen Schwankungsbreite für k_2 ausgehend von 12a und für k_3 sowie k_4 ausgehend von 12b dienen.

Berechnete Datenpunkte ausgehend von 12a : für %-Schbr. von k_2

ZEIT	%-12a	%-12b	%-36	%-35
.1000E+03	95.5400	4.2600	.0000	0.2000
.7000E+03	93.1300	5.4000	.0000	1.4700
.1300E+04	91.2200	5.9600	.0000	2.8200
.2000E+04	88.7500	7.1800	.0000	4.0700
.2600E+04	86.7900	7.7800	.0000	5.4300
.8200E+04	69.9500	14.8500	.0900	15.1100
.8900E+04	68.3700	15.4900	.1100	16.0300
.9600E+04	66.4300	16.4100	.1200	17.0400
.1050E+05	64.1800	17.1800	.1200	18.5200
.1130E+05	62.3600	18.0300	.1300	19.4800
.1280E+05	59.0300	19.3700	.1400	21.4600
.1360E+05	57.4000	20.0900	.1300	22.3800
.1480E+05	54.8900	21.1500	.1300	23.8300
.1570E+05	53.2100	21.9600	.1300	24.7000
.1770E+05	49.5874	23.3883	.2320	26.7924
.1970E+05	46.0974	24.9644	.1046	28.8336
.2170E+05	43.1636	26.1507	.2564	30.4293
.2370E+05	40.2032	27.5163	.1274	32.1531
.2570E+05	37.7553	28.5094	.2777	33.4576
.2770E+05	35.2406	29.6977	.1473	34.9144
.2970E+05	33.2016	30.5280	.2964	35.9741
.3170E+05	31.0620	31.5667	.1648	37.2065
.3370E+05	29.3670	32.2598	.3128	38.0604
.3570E+05	27.5431	33.1725	.1803	39.1041
.3770E+05	26.1377	33.7498	.3274	39.7850
.3970E+05	24.5794	34.5563	.1941	40.6702
.4170E+05	23.4177	35.0360	.3405	41.2058
.4370E+05	22.0830	35.7528	.2065	41.9577
.4570E+05	21.1264	36.1502	.3522	42.3712
.4770E+05	19.9799	36.7913	.2176	43.0112

Fortsetzung : Berechnete Datenpunkte ausgehend von 12a : für %-Schbr. von k_2

ZEIT	%-12a	%-12b	%-36	%-35
.4970E+05	19.1959	37.1191	.3628	43.3222
.5170E+05	18.2077	37.6964	.2277	43.8682
.5370E+05	17.5690	37.9655	.3725	44.0930
.5570E+05	16.7141	38.4888	.2370	44.5601
.5770E+05	16.1977	38.7083	.3813	44.7127
.5970E+05	15.4549	39.1859	.2455	45.1137
.6170E+05	15.0414	39.3635	.3896	45.2056
.6370E+05	14.3930	39.8025	.2534	45.5510
.6570E+05	14.0661	39.9445	.3972	45.5922
.6770E+05	13.4972	40.3509	.2608	45.8911
.6970E+05	13.2432	40.4628	.4044	45.8896
.7170E+05	12.7412	40.8414	.2678	46.1495
.7370E+05	12.5486	40.9278	.4112	46.1124
.7570E+05	12.1029	41.2830	.2744	46.3398
.7770E+05	11.9619	41.3477	.4176	46.2728
.7970E+05	11.5636	41.6828	.2807	46.4729
.8170E+05	11.4660	41.7291	.4237	46.3811
.8370E+05	11.1076	42.0473	.2867	46.5584
.8570E+05	11.0467	42.0779	.4297	46.4458
.8770E+05	10.7219	42.3815	.2925	46.6041
.8970E+05	10.6918	42.3987	.4354	46.4742
.9170E+05	10.3952	42.6899	.2981	46.6167
.9370E+05	10.3911	42.6957	.4409	46.4723
.9570E+05	10.1183	42.9763	.3036	46.6018
.9770E+05	10.1360	42.9722	.4463	46.4455
.9970E+05	9.8833	43.2437	.3089	46.5640
.1017E+06	9.9195	43.2311	.4515	46.3979
.1037E+06	9.6836	43.4948	.3141	46.5074
.1057E+06	9.7352	43.4750	.4567	46.3331
.1077E+06	9.5136	43.7318	.3193	46.4353
.1097E+06	9.5783	43.7057	.4618	46.2542
.1117E+06	9.3687	43.9567	.3243	46.3504
.1137E+06	9.4443	43.9250	.4668	46.1639
.1157E+06	9.2448	44.1709	.3292	46.2550

Berechnete Datenpunkte ausgehend von 12b : für %-Schbr. von k_3 und k_4

ZEIT	%-12a	%-12b	%-36	%-35
.1000E+03	1.9700	97.6600	0.1300	0.2400
.8500E+03	8.0957	85.8930	1.2685	4.7428
.1600E+04	9.2378	78.0494	2.2405	10.4723
.2350E+04	9.7041	71.7751	3.3050	15.2158
.3100E+04	9.8318	66.8353	4.1579	19.1751
.3850E+04	10.0454	62.6555	5.1204	22.1788
.4600E+04	10.0589	59.3645	5.8884	24.6883
.5350E+04	10.1948	56.5073	6.7804	26.5176
.6100E+04	10.1482	54.2813	7.4896	28.0809
.6850E+04	10.2363	52.2826	8.3323	29.1488
.7600E+04	10.1515	50.7489	8.9999	30.0998

ZEIT	%-12a	%-12b	%-36	%-35
.5110E+05	6.7688	29.3388	41.4654	22.4270
.5185E+05	6.7568	29.0790	41.9450	22.2192
.5260E+05	6.6283	28.9378	42.3042	22.1297
.5335E+05	6.6561	28.6423	42.8162	21.8854
.5410E+05	6.5283	28.5044	43.1689	21.7984
.5485E+05	6.5569	28.2122	43.6743	21.5566
.5560E+05	6.4298	28.0775	44.0206	21.4721
.5635E+05	6.4591	27.7885	44.5196	21.2328
.5710E+05	6.3328	27.6570	44.8595	21.1507
.5785E+05	6.3628	27.3712	45.3522	20.9138
.5860E+05	6.2372	27.2429	45.6858	20.8341

Berechnete Datenpunkte ausgehend von 12b : für %-Schbr. von k_3 und k_4

ZEIT	%- <u>12a</u>	%- <u>12b</u>	%- <u>36</u>	%- <u>35</u>
.10060E+06	4.1111	17.8192	64.4485	13.6212
.10135E+06	4.1191	17.6460	64.7551	13.4797
.10210E+06	4.0104	17.5909	64.9427	13.4560
.10285E+06	4.0580	17.3808	65.2842	13.2770
.10360E+06	3.9497	17.3277	65.4678	13.2548
.10435E+06	3.9977	17.1196	65.8054	13.0773
.10510E+06	3.8899	17.0684	65.9851	13.0566
.10585E+06	3.9383	16.8623	66.3188	12.8806
.10660E+06	3.8310	16.8131	66.4946	12.8613
.10735E+06	3.8798	16.6088	66.8245	12.6868
.10810E+06	3.7729	16.5615	66.9965	12.6691

ZEIT	%- <u>12a</u>	%- <u>12b</u>	%- <u>36</u>	%- <u>35</u>
.1000E+03	1.9700	97.6600	0.1300	0.2400
.7000E+03	7.5451	87.8018	1.0511	3.6019
.1300E+04	8.9346	80.9572	1.8283	8.2799
.1900E+04	9.5107	75.3281	2.7204	12.4408
.2500E+04	9.6756	70.7655	3.4173	16.1415
.3100E+04	9.9098	66.7573	4.2359	19.0970

Berechnete Datenpunkte ausgehend von 12b : für %-Schbr. von k_3 und k_4

ZEIT	%- <u>12a</u>	%- <u>12b</u>	%- <u>36</u>	%- <u>35</u>
.1000E+03	1.9700	97.6600	.1300	.2400
.2000E+03	3.5392	95.6336	.3159	.5112
.3000E+03	4.6691	93.9003	.3854	1.0451
.4000E+03	5.7028	92.1558	.6110	1.5305
.5000E+03	6.3827	90.6871	.6803	2.2498
.6000E+03	7.0638	89.1629	.9051	2.8682
.7000E+03	7.4675	87.8797	.9731	3.6797
.8000E+03	7.9318	86.5131	1.1963	4.3588
.9000E+03	8.1653	85.3655	1.2625	5.2068
.1000E+04	8.4959	84.1170	1.4837	5.9035
.1100E+04	8.6241	83.0733	1.5477	6.7549
.1200E+04	8.8719	81.9174	1.7666	7.4442
.1300E+04	8.9347	80.9571	1.8283	8.2798
.1400E+04	9.1307	79.8772	2.0449	8.9473
.1500E+04	9.1525	78.9867	2.1043	9.7565
.1600E+04	9.3158	77.9713	2.3185	10.3943
.1700E+04	9.3115	77.1412	2.3756	11.1717
.1800E+04	9.4539	76.1826	2.5876	11.7759
.1900E+04	9.4327	75.4061	2.6424	12.5188
.2000E+04	9.5614	74.4984	2.8522	13.0880
.2100E+04	9.5290	73.7704	2.9048	13.7957
.2200E+04	9.6484	72.9092	3.1125	14.3299
.2300E+04	9.6083	72.2259	3.1631	15.0027
.2400E+04	9.7212	71.4075	3.3687	15.5025
.2500E+04	9.6756	70.7655	3.4173	16.1416
.2600E+04	9.7838	69.9870	3.6210	16.6081
.2700E+04	9.7341	69.3835	3.6678	17.2146
.2800E+04	9.8386	68.6424	3.8696	17.6494
.2900E+04	9.7857	68.0750	3.9146	18.2248
.3000E+04	9.8874	67.3688	4.1146	18.6292
.3100E+04	9.8318	66.8353	4.1579	19.1751

Berechnete Datenpunkte ausgehend von 12b : für %-Schbr. von k_3 und k_4

ZEIT	%-12a	%-12b	%-36	%-35
.1000E+03	1.9700	97.6600	.1300	.2400
.1500E+03	2.8195	96.6030	.2424	.3351
.2000E+03	3.4612	95.7116	.2379	.5892
.2500E+03	4.1787	94.7081	.3896	.7236
.3000E+03	4.6691	93.9003	.3854	1.0451
.3500E+03	5.2528	92.9726	.5372	1.2374
.4000E+03	5.6248	92.2338	.5330	1.6085
.4500E+03	6.1035	91.3688	.6847	1.8430
.5000E+03	6.3827	90.6871	.6803	2.2498
.5500E+03	6.7794	89.8745	.8318	2.5144
.6000E+03	6.9858	89.2409	.8271	2.9462
.6500E+03	7.3180	88.4725	.9782	3.2313
.7000E+03	7.4675	87.8797	.9731	3.6797
.7500E+03	7.7491	87.1490	1.1238	3.9781
.8000E+03	7.8538	86.5911	1.1183	4.4368
.8500E+03	8.0958	85.8929	1.2685	4.7427
.9000E+03	8.1653	85.3655	1.2625	5.2068
.9500E+03	8.3761	84.6958	1.4122	5.5160
.1000E+04	8.4179	84.1950	1.4057	5.9815
.1050E+04	8.6041	83.5504	1.5548	6.2907
.1100E+04	8.6241	83.0733	1.5477	6.7549
.1150E+04	8.7911	82.4511	1.6963	7.0615
.1200E+04	8.7939	81.9954	1.6886	7.5222
.1250E+04	8.9455	81.3935	1.8366	7.8244
.1300E+04	8.9347	80.9571	1.8283	8.2798
.1350E+04	9.0743	80.3738	1.9757	8.5762
.1400E+04	9.0527	79.9552	1.9669	9.0253
.1450E+04	9.1826	79.3889	2.1137	9.3148
.1500E+04	9.1525	78.9867	2.1043	9.7565
.1550E+04	9.2748	78.4362	2.2505	10.0384
.1600E+04	9.2378	78.0493	2.2405	10.4723
.1650E+04	9.3540	77.5137	2.3862	10.7461
.1700E+04	9.3115	77.1412	2.3756	11.1717
.1750E+04	9.4228	76.6196	2.5207	11.4369
.1800E+04	9.3759	76.2606	2.5096	11.8539
.1850E+04	9.4832	75.7522	2.6541	12.1105

Fortsetzung: Berechnete Datenpunkte ausgehend von 12b :

für %-Schbr. von k_3 und k_4

ZEIT	%- <u>12a</u>	%- <u>12b</u>	%- <u>36</u>	%- <u>35</u>
.1900E+04	9.4327	75.4061	2.6424	12.5188
.1950E+04	9.5368	74.9102	2.7864	12.7666
.2000E+04	9.4834	74.5764	2.7742	13.1660
.2050E+04	9.5848	74.0925	2.9176	13.4051
.2100E+04	9.5290	73.7704	2.9048	13.7957
.2150E+04	9.6282	73.2981	3.0478	14.0260
.2200E+04	9.5704	72.9872	3.0345	14.4079
.2250E+04	9.6677	72.5259	3.1769	14.6295
.2300E+04	9.6083	72.2259	3.1631	15.0027
.2350E+04	9.7041	71.7751	3.3050	15.2158
.2400E+04	9.6432	71.4855	3.2907	15.5805
.2450E+04	9.7377	71.0450	3.4321	15.7851
.2500E+04	9.6756	70.7655	3.4173	16.1413
.2550E+04	9.7690	70.3349	3.5583	16.3379
.2600E+04	9.7058	70.0650	3.5430	16.6861
.2650E+04	9.7982	69.6440	3.6835	16.8744
.2700E+04	9.7341	69.3835	3.6678	17.2146
.2750E+04	9.8256	68.9717	3.8078	17.3949
.2800E+04	9.7606	68.7204	3.7916	17.7274
.2850E+04	9.8514	68.3175	3.9312	17.9000
.2900E+04	9.7857	68.0750	3.9146	18.2248
.2950E+04	9.8757	67.6808	4.0537	18.3898
.3000E+04	9.8094	67.4468	4.0366	18.7072
.3050E+04	9.8987	67.0610	4.1754	18.8649
.3100E+04	9.8318	66.8353	4.1579	19.1751

9.4.3 Prozentuale Produktzusammensetzung der durchgeführten Thermolysen

Thermolyse von 12a

Temperatur : 225.84 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	95.54	4.26	0.00	0.20
700	93.13	5.40	0.00	1.47
1300	91.22	5.96	0.00	2.82
2000	88.75	7.18	0.00	4.08
2600	86.79	7.78	0.00	5.43
8200	69.95	14.85	0.09	15.11
8900	68.37	15.49	0.11	16.03
9600	66.43	16.41	0.12	17.04
10500	64.18	17.18	0.12	18.51
11300	62.36	18.03	0.13	19.48
12800	59.03	19.37	0.14	21.47
13600	57.40	20.09	0.13	22.38
14800	54.89	21.15	0.13	23.83
15700	53.21	21.96	0.13	24.70

Temperatur : 275.76 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	85.87	8.44	0.14	5.55
600	50.55	24.38	0.33	24.74
1100	31.87	33.01	0.56	34.56
1600	22.31	37.68	0.82	39.19
2600	14.78	41.98	1.17	42.08
3100	13.34	42.89	1.35	42.42
3600	12.58	43.67	1.57	42.18
4100	12.31	44.15	1.77	41.77

Temperatur : 235.69 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	95.06	4.51	0.00	0.43
600	91.53	5.99	0.00	2.48
3600	72.39	13.98	0.07	13.56
4100	69.74	15.02	0.12	15.13
4600	66.98	16.15	0.13	16.74
5100	64.75	17.09	0.15	18.02
5600	62.20	18.19	0.15	19.45
6100	60.10	19.14	0.15	20.62
6600	57.79	20.03	0.18	22.00
7100	55.80	20.91	0.20	23.08
7700	53.44	22.02	0.20	24.34
8300	51.20	23.02	0.21	25.58
8900	49.00	23.88	0.18	26.94
9500	47.08	24.79	0.23	27.91
10100	45.12	25.53	0.27	29.08

Temperatur : 285.6 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	78.81	11.44	0.19	9.57
600	31.84	33.50	0.69	33.97
1100	17.96	40.19	1.10	40.75
1600	13.70	42.95	1.46	41.89
2100	12.33	44.09	1.99	41.60
2600	11.77	44.69	2.35	41.19
3100	11.68	44.99	2.78	40.54

Temperatur : 245.05 °C

Temperatur : 255.78 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>	Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
600	88.11	7.19	0.00	4.70	600	80.23	10.53	0.17	9.07
1100	81.73	9.77	0.00	8.49	1100	68.86	15.24	0.19	15.70
2600	64.95	17.25	0.19	17.61	1600	58.90	20.00	0.21	20.89
3100	60.53	19.17	0.08	20.23	2100	51.15	23.48	0.31	25.07
3600	56.45	20.79	0.17	22.59	2600	44.38	26.44	0.39	28.79
4100	52.60	22.58	0.25	24.58	3100	39.27	28.73	0.32	31.67
4600	49.22	24.14	0.22	26.43	3600	34.59	30.89	0.36	34.15
5100	45.90	25.52	0.24	28.34	4100	30.87	32.70	0.42	36.01
6100	40.46	27.89	0.26	31.39	4600	27.66	34.22	0.49	37.63
6600	37.97	29.03	0.29	32.71	5100	25.24	35.53	0.56	38.67
7100	35.86	30.00	0.33	33.81	5600	22.78	36.68	0.55	39.98
7600	33.84	30.89	0.35	34.91	6100	21.01	37.66	0.62	40.71
8100	32.06	31.70	0.38	35.86	6600	19.47	38.52	0.67	41.34
8600	30.08	32.66	0.38	36.88	7100	18.59	39.02	0.70	41.68
9200	28.60	33.47	0.36	37.57	7600	17.25	39.89	0.64	42.23
9800	26.61	34.45	0.38	38.57	8100	16.49	40.35	0.79	42.37
10500	25.01	35.24	0.37	39.38	8800	15.45	41.09	0.79	42.68
11100	23.52	35.98	0.47	40.04	9700	14.51	41.65	0.80	43.03

Thermolyse von 12b

Temperatur : 265.39 °C

Temperatur : 275.7 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	0.60	99.40	0.00	0.00
700	3.12	96.19	0.17	0.51
1300	4.75	93.64	0.39	1.22
2000	6.09	90.93	0.58	2.40
2800	7.04	88.18	0.84	3.94
3700	7.76	85.24	1.15	5.84
4500	8.12	83.13	1.34	7.41
5700	8.60	79.93	1.73	9.73
6500	8.81	78.01	1.91	11.27
7300	8.98	76.21	2.18	12.63
8000	9.04	74.80	2.33	13.84
8700	9.13	73.36	2.51	15.00
9300	9.16	72.32	2.72	15.80
10100	9.29	70.85	2.88	16.99
10900	9.40	69.56	3.10	17.94
11900	9.45	68.00	3.37	19.18
12800	9.55	66.64	3.58	20.24
13600	9.60	65.54	3.80	21.06

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	1.08	98.74	0.06	0.12
600	4.74	93.76	0.41	1.09
1100	6.63	89.88	0.75	2.74
1700	7.93	85.82	1.17	5.07
2300	8.54	82.44	1.58	7.44
2800	8.85	79.73	1.89	9.54
3300	9.02	77.34	2.23	11.41
3800	9.22	75.09	2.57	13.12
4300	9.37	73.11	2.83	14.69
4800	9.50	71.15	3.16	16.19
5400	9.56	69.10	3.48	17.86
6000	9.70	67.14	3.84	19.31
6600	9.78	65.45	4.15	20.62
7200	9.84	63.75	4.51	21.90
7800	9.91	62.25	4.79	23.05
8600	10.01	60.52	5.19	24.28
9500	10.12	58.67	5.71	25.51
10200	10.04	57.46	6.03	26.46

Temperatur : 315.7 °C

Temperatur : 325.58 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	7.90	88.04	1.27	2.80
500	10.61	64.53	5.77	19.08
900	10.47	52.76	9.40	27.38
1300	10.13	46.16	12.65	31.06
1700	10.07	42.05	15.71	32.17
2100	9.93	39.37	18.55	32.15
2500	9.50	37.59	21.08	31.83

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	9.85	81.50	2.39	6.26
600	10.37	48.58	11.57	29.49
1100	9.64	39.14	18.58	32.64
1500	9.26	35.60	23.44	31.70

Temperatur : 285.69 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	1.97	97.66	0.13	0.23
700	7.52	87.90	1.01	3.56
1200	8.85	82.00	1.74	7.41
1700	9.40	77.06	2.44	11.10
2200	9.61	72.95	3.08	14.36
2700	9.72	69.36	3.71	17.21
3200	9.84	66.21	4.34	19.60
3700	10.04	63.49	4.87	21.60
4200	10.03	60.99	5.51	23.48
4700	10.06	58.92	6.06	24.96
5200	10.19	57.02	6.55	26.24
5800	10.14	55.19	7.20	27.47
6400	10.20	53.45	7.77	28.59
7000	10.20	52.04	8.45	29.31
7600	10.23	50.68	9.09	30.00

Temperatur : 305.28 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	5.40	92.93	0.59	1.07
800	10.52	68.12	4.62	16.74
1200	10.52	60.11	6.59	22.78
1600	10.54	54.44	8.35	26.66
2100	10.39	49.65	10.32	29.64
2500	10.48	46.90	11.97	30.66
2900	10.42	44.78	13.37	31.43
3300	10.14	43.03	14.78	32.05
3700	10.09	41.67	16.09	32.15
4100	9.93	40.72	17.55	31.80

Temperatur : 294.88 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	3.09	96.18	0.27	0.45
500	8.42	85.22	1.43	4.93
900	9.60	77.68	2.54	10.18
1300	9.83	71.74	3.68	14.75
1700	10.03	66.59	4.57	18.81
2100	6.87	64.68	5.72	22.73
2500	10.19	59.05	6.44	24.32
2900	10.19	56.30	7.21	26.31
3300	10.27	53.83	8.04	27.86
3700	10.26	51.78	8.90	29.05
4500	10.23	48.75	10.37	30.65
4900	10.26	47.42	11.27	31.06
5300	10.16	46.45	11.81	31.57

Thermolyse von 35

Temperatur : 255.85 °C

Temperatur : 265.45 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	0.80	9.57	0.00	89.63
700	3.67	9.61	0.00	86.72
1300	5.85	10.01	0.00	84.14
2000	7.99	10.39	0.00	81.62
2600	9.52	10.94	0.00	79.54
3200	10.82	11.63	0.00	77.55
3800	11.45	12.39	0.00	76.15
4400	12.16	13.11	0.00	74.73
4900	12.53	13.97	0.00	73.50
5500	12.89	14.44	0.00	72.67
6100	13.38	15.39	0.00	71.23
7400	13.84	17.23	0.00	68.92
8100	13.86	18.04	0.00	68.10
8700	13.80	19.21	0.00	67.00
9300	13.81	19.89	0.00	66.30
9900	13.76	20.80	0.00	65.44
11000	13.79	22.16	0.00	64.06

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	1.22	9.57	0.00	89.21
700	5.72	9.87	0.00	84.41
1300	8.81	10.76	0.00	80.43
2000	11.20	12.11	0.00	76.68
2700	12.40	13.84	0.00	73.76
3400	13.18	15.43	0.00	71.39
4200	13.53	17.72	0.00	68.75
4900	13.64	19.54	0.28	66.55
5700	13.76	21.26	0.36	64.62
6400	13.75	23.01	0.44	62.80
7100	13.59	24.39	0.49	61.53
8000	13.15	26.44	0.67	59.75
9100	13.26	28.47	0.69	57.57
10200	13.06	30.33	0.88	55.73
11500	12.81	32.55	1.05	53.58
12800	12.74	34.13	1.24	51.88
15100	12.37	37.06	1.59	48.98
16800	12.23	38.85	1.86	47.06

Temperatur : 305.24 °C

Temperatur : 315.77 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	7.64	10.23	0.00	82.13
500	12.94	19.77	0.67	66.61
900	12.81	27.97	1.64	57.59
1700	11.82	36.99	3.95	47.24
2100	11.71	38.95	5.27	44.08
2500	11.40	40.40	6.54	41.67
2900	11.10	40.98	8.07	39.84

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	9.76	11.82	0.26	78.15
600	12.13	30.51	2.29	55.07
1000	11.72	36.85	4.70	46.73
1400	11.24	39.38	7.29	42.09
1800	10.90	39.84	10.11	39.15
2200	10.49	39.69	12.83	36.99
2600	10.14	38.87	15.72	35.28

Temperatur : 275.72 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	1.82	9.55	0.00	88.63
600	7.86	10.29	0.00	81.86
1100	11.23	12.18	0.00	76.59
1600	12.49	14.59	0.00	72.92
2100	13.16	16.98	0.28	69.59
2600	13.58	19.41	0.37	66.63
3100	13.61	21.56	0.54	64.29
3600	13.33	23.89	0.68	62.10
4200	13.32	26.12	0.71	59.85
4800	13.08	28.19	1.08	57.65
5400	13.01	30.04	1.10	55.85
6000	12.74	32.10	1.30	53.86
6700	12.47	33.83	1.44	52.26
7400	12.54	35.35	1.70	50.41
8000	12.43	36.52	1.86	49.18
8600	12.13	37.84	2.18	47.86
9200	12.13	38.66	2.39	46.82
9800	11.96	39.59	2.58	45.87

Temperatur : 295.02 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	4.90	9.57	0.00	85.53
1100	13.19	22.68	0.67	63.45
2500	12.19	35.12	2.56	50.13
3000	11.89	37.89	3.18	47.04
3500	11.75	39.72	4.04	44.49
4000	11.54	40.85	4.74	42.87
4500	11.24	41.87	5.57	41.33

Temperatur : 285.65 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	3.16	9.48	0.00	87.36
600	10.43	12.22	0.00	77.35
1100	12.67	16.52	0.33	70.47
1600	12.98	20.67	0.53	65.82
2100	13.07	24.28	0.80	61.85
2600	12.68	27.58	1.20	58.54
3100	12.53	30.48	1.39	55.60
3600	12.71	32.85	1.57	52.87
4100	12.45	35.10	1.91	50.53
4600	12.17	36.77	2.30	48.76

Temperatur : 265.36 °C

Zeit (s)	<u>12a</u>	<u>12b</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
100	90.76	6.33	0.00	2.91
600	67.91	16.30	0.21	15.58
1100	51.81	23.37	0.37	24.45
1600	40.19	28.75	0.36	30.70
2100	32.23	32.45	0.49	34.83
2600	26.12	35.38	0.54	37.95
3100	22.08	37.45	0.67	39.80
3600	19.32	38.88	0.74	41.05
4100	17.01	40.24	0.82	41.93
4600	15.62	41.17	0.91	42.30
5100	14.56	41.91	0.99	42.54
5600	13.80	42.54	1.13	42.54
6100	13.21	42.96	1.24	42.59
6700	12.67	43.73	1.26	42.34
7300	12.46	44.04	1.36	42.14
8300	12.20	44.61	1.54	41.65

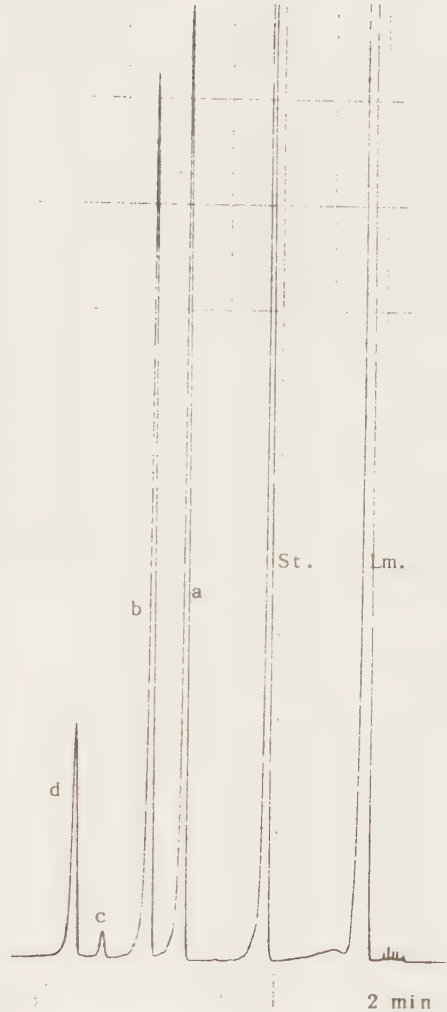


Abbildung : Gaschromatogramm

Thermolyse von 35

Lm = Isooktan, Standard = Tetralin,

a = 12b, b = 35, c = 36, d = 12a,

Thermolyse von 15b

Temperatur : 244.9 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	0.25	99.75	0.00
600	0.49	99.51	0.00
1200	0.82	99.18	0.00
1900	1.10	98.90	0.00
2600	1.40	98.39	0.21
3300	1.58	98.22	0.19
4000	1.93	97.71	0.36
4700	2.24	97.26	0.50
5500	2.55	96.76	0.69
6300	2.80	96.43	0.77
8900	3.78	95.24	0.98
10200	4.20	94.81	1.00
11600	4.74	94.18	1.09
12800	5.10	93.63	1.27
14100	5.42	93.15	1.43
15100	5.75	92.96	1.29

Temperatur : 265.45 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	0.45	99.55	0.00
400	1.21	98.65	0.13
700	1.82	98.00	0.18
2300	4.85	94.27	0.88
3300	6.41	92.50	1.09
3700	6.89	91.85	1.26
4100	7.43	91.28	1.30
4500	7.90	90.63	1.47
4900	8.32	90.16	1.52
5300	8.75	89.51	1.75
5700	9.08	89.05	1.87
6100	9.39	88.66	1.95
6500	9.77	88.19	2.04

Temperatur : 275.39 °C

Temperatur : 255.79 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	0.29	99.71	0.00
600	0.82	99.18	0.00
1600	1.83	97.80	0.36
3000	3.12	96.14	0.74
4300	4.26	94.65	1.10
5700	5.24	93.59	1.17
6400	5.73	92.91	1.36
7400	6.47	91.90	1.62
8400	7.04	91.33	1.63
9700	7.86	90.31	1.83
10800	8.30	89.68	2.03
13100	9.35	88.15	2.50
14300	9.77	87.51	2.72

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	0.72	99.28	0.00
800	3.79	95.47	0.74
1000	4.51	94.60	0.90
1200	5.23	93.82	0.96
1400	5.89	92.95	1.16
1600	6.51	92.25	1.24
1800	7.04	91.58	1.38
2100	7.91	90.48	1.61
2400	8.60	89.66	1.73
2700	9.22	88.93	1.85
3000	9.75	88.11	2.14
3300	10.27	87.25	2.48
3600	10.66	86.76	2.58
3900	11.07	86.07	2.87
4300	11.59	85.25	3.17

Temperatur : 285.56 °C

Temperatur : 305.15 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	1.24	98.57	0.19
300	3.22	96.31	0.47
500	4.88	94.45	0.67
700	6.27	92.82	0.91
900	7.45	91.33	1.22
1100	8.55	89.97	1.48
1300	9.36	88.89	1.75
1500	10.10	87.92	1.98
1700	10.68	86.86	2.46
1920	11.17	86.10	2.73
2100	11.70	85.42	2.88
2300	12.14	84.63	3.23
2500	12.43	84.08	3.49
2700	12.66	83.56	3.79
2900	12.88	83.15	3.96
3200	13.26	82.37	4.37
3600	13.41	81.47	5.11

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
50	2.27	97.05	0.68
250	8.19	89.80	2.01
450	11.32	85.45	3.23
850	13.82	80.77	5.41
1050	14.21	79.10	6.69
1250	14.25	77.84	7.91
1450	14.23	76.64	9.13

b a St. Lm.

Temperatur : 295.27 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	2.32	97.34	0.35
300	5.63	93.51	0.85
500	8.07	90.48	1.45
700	9.85	88.21	1.94
900	11.18	86.32	2.50
1100	12.16	84.75	3.09
1300	12.73	83.59	3.69
1500	13.22	82.54	4.24
1700	13.53	81.53	4.94
1900	13.75	80.81	5.45
2100	13.78	80.14	6.08
2300	13.90	79.38	6.72



Abbildung : Gaschromatogramm
Thermolyse von 15

Lm = Isooktan, Standard = o-Xylol,
a = 15a, b = 15b, c = 37,

Thermolyse von 15a

Temperatur : 244.84 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	98.13	0.99	0.87
600	96.71	2.32	0.97
1100	95.05	3.83	1.12
1700	93.41	5.37	1.22
2500	91.38	7.29	1.33
3200	89.47	9.02	1.51
3900	87.66	10.73	1.62
4600	86.08	12.22	1.70
5500	83.72	14.33	1.94
6200	82.12	15.86	2.02
6900	80.66	17.25	2.09
7700	78.76	18.93	2.31
8500	77.06	20.54	2.41
9300	75.32	22.08	2.60
10100	73.81	23.58	2.61
10900	72.03	25.12	2.85
11800	70.23	26.80	2.97
12600	68.81	28.15	3.04
13300	67.28	29.41	3.31

Temperatur : 255.77 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	97.70	1.37	0.93
1420	89.22	9.27	1.51
1900	86.32	11.93	1.75
2300	83.89	14.17	1.94
2700	81.79	16.10	2.12
3100	79.67	18.10	2.22
3500	77.43	20.03	2.55
3900	75.53	21.86	2.61
4300	73.31	23.86	2.83
4700	71.43	25.58	2.99
5100	69.57	27.23	3.20
5600	67.57	29.13	3.30
6100	65.40	31.19	3.41
6600	63.27	33.06	3.67
7100	61.24	34.86	3.91
7600	59.51	36.57	3.92
8100	57.55	38.32	4.13
8600	55.79	39.78	4.43
9100	54.13	41.36	4.52

Temperatur : 305.38 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
70	82.59	15.28	2.13
270	51.66	43.36	4.97
470	34.59	58.37	7.04
660	25.47	65.68	8.85
860	20.26	69.71	10.03
1050	17.33	71.09	11.58
1250	15.57	71.56	12.87

Temperatur : 265.53 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	96.87	2.15	0.98
400	92.51	6.15	1.34
700	88.55	9.85	1.60
1000	84.75	13.35	1.90
1300	81.21	16.59	2.21
1600	77.77	19.82	2.41
1900	74.52	22.80	2.68
2200	71.42	25.67	2.91
2500	68.53	28.36	3.11
3100	63.16	33.31	3.53
3400	60.58	35.61	3.81
3700	58.16	37.80	4.04
4000	55.89	39.89	4.23
4300	53.57	41.92	4.52
4600	51.62	43.69	4.69
4900	49.76	45.46	4.78
5200	47.85	47.19	4.96
5600	45.42	49.24	5.34
6000	43.32	51.16	5.52

Temperatur : 275.52 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	95.44	3.52	1.04
400	86.79	11.53	1.69
600	81.77	16.16	2.07
800	76.83	20.67	2.49
1000	72.29	24.81	2.90
1200	67.95	28.82	3.23
1400	64.16	32.16	3.68
1600	60.59	35.52	3.89
1800	57.38	38.57	4.05
2000	54.16	41.47	4.37
2300	49.73	45.41	4.87
2600	45.97	48.66	5.37
2900	42.45	51.71	5.84
3200	39.43	54.40	6.17
3500	36.63	56.82	6.55
3800	34.08	58.93	6.98
4100	32.05	60.74	7.21
4400	29.95	62.34	7.71
4800	27.74	64.36	7.91

Temperatur : 285.46 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	92.52	6.16	1.32
400	76.38	21.11	2.51
700	63.47	32.96	3.57
900	56.33	39.51	4.16
1100	50.15	45.16	4.69
1300	44.94	49.84	5.22
1500	40.35	53.88	5.78
1700	36.65	57.14	6.21
1900	33.27	60.05	6.68
2100	30.47	62.48	7.05
2300	28.04	64.46	7.51
2500	25.93	66.20	7.87
2700	24.18	67.60	8.22
2900	22.63	68.76	8.61
3200	20.71	70.18	9.11
3500	19.29	71.08	9.63
3800	18.07	71.89	10.04
4100	16.97	72.47	10.56
4400	16.22	72.78	11.01
4900	15.22	73.02	11.77

Temperatur : 295.23 °C

Zeit (s)	<u>15a</u>	<u>15b</u>	<u>37</u>
100	86.92	11.39	1.69
300	67.73	29.05	3.22
500	53.52	42.05	4.43
700	42.98	51.45	5.57
900	35.24	58.19	6.56
1100	29.56	62.97	7.47
1300	25.41	66.29	8.30
1500	22.24	68.79	8.97
1700	20.08	70.35	9.57
1900	18.23	71.54	10.23
2100	16.95	72.04	11.02
2300	16.00	72.46	11.54
2500	15.23	72.50	12.27
2700	14.72	72.48	12.81
2900	14.26	72.39	13.34
3100	13.90	72.09	14.00
3300	13.63	71.89	14.48

Thermolyse von 16d+16c

Temperatur : 268.08 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	0.00	0.14	81.56	18.30	0.00	0.00
700	0.08	0.54	79.70	18.50	0.71	0.47
1900	0.14	0.59	76.76	18.90	2.74	0.86
2800	0.18	0.64	74.48	19.29	4.39	1.02
3800	0.21	0.65	72.06	19.65	6.14	1.28
4700	0.20	0.65	70.15	20.01	7.61	1.38
5600	0.18	0.69	68.13	20.28	9.11	1.62
6600	0.16	0.72	66.00	20.58	10.73	1.80
7500	0.22	0.66	64.24	20.84	12.14	1.89
8400	0.16	0.68	62.37	21.08	13.50	2.20
9300	0.21	0.71	60.77	21.32	14.79	2.20
10200	0.26	0.69	59.13	21.58	15.99	2.35
11100	0.21	0.72	57.27	21.85	17.29	2.67

Temperatur : 277.79 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	0.00	0.30	81.28	18.33	0.09	0.00
500	0.16	0.69	78.41	18.68	1.58	0.48
1200	0.18	0.74	75.15	19.25	3.81	0.87
1800	0.18	0.72	72.36	19.74	5.97	1.03
2400	0.16	0.73	69.43	20.16	8.19	1.32
3000	0.19	0.75	66.64	20.59	10.18	1.65
3650	0.17	0.76	63.70	20.99	12.34	2.03
4400	0.17	0.80	60.63	21.33	14.77	2.30
5100	0.19	0.91	57.70	21.71	16.85	2.65
5900	0.19	0.81	54.79	22.09	19.18	2.94
6700	0.20	0.80	51.91	22.47	21.37	3.26
7600	0.25	0.81	48.85	22.76	23.68	3.65
8600	0.21	0.79	45.73	23.03	26.12	4.11

Temperatur : 287.08 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	0.08	0.42	80.82	18.44	0.24	0.00
500	0.22	0.90	76.35	19.07	2.84	0.63
1100	0.24	0.88	70.52	19.98	7.26	1.12
1600	0.22	0.89	65.79	20.69	10.61	1.80
2100	0.19	0.95	61.52	21.24	13.86	2.24
2600	0.20	0.97	57.61	21.80	16.84	2.58
3100	0.22	0.92	53.91	22.29	19.66	2.99
3600	0.21	0.94	50.19	22.64	22.45	3.57
4100	0.22	0.94	46.97	22.92	25.01	3.93
4600	0.21	0.93	44.16	23.13	27.47	4.10

Temperatur : 297.33 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	0.15	0.81	79.27	18.67	0.76	0.34
600	0.28	1.03	68.78	20.31	8.10	1.49
1100	0.24	1.02	59.85	21.51	14.91	2.47
1600	0.19	1.04	51.94	22.51	21.02	3.31
2100	0.19	1.03	45.16	23.14	26.34	4.13
2600	0.19	1.07	39.19	23.52	31.11	4.92

Temperatur : 307.21 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	0.23	1.14	76.92	18.94	1.85	0.92
600	0.28	1.20	58.31	21.73	15.82	2.66
1100	0.25	1.15	44.14	23.18	26.94	4.34

Temperatur : 317.15 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
50	0.23	1.27	77.14	18.91	1.67	0.78
500	0.25	1.30	47.34	23.02	24.27	3.83
950	0.18	1.22	29.36	23.71	39.29	6.24



Abbildung : Gaschromatogramm

Thermolyse von 16

Lm = Isooktan, Standard (St.)= o-Xylol,

a = 38, b = 16d, c = 39, d = 16c, e = 16b, f = 16a, v = Verunreinigung

Thermolyse von 16b

Temperatur : 198.56 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	2.71	96.97	0.07	0.00	0.24	0.00
400	2.73	96.39	0.05	0.00	0.84	0.00
1100	2.60	95.12	0.08	0.00	2.20	0.00
1700	2.67	93.99	0.05	0.00	3.29	0.00
2400	2.72	92.58	0.08	0.00	4.62	0.00
3100	2.68	91.31	0.08	0.00	5.92	0.00
3900	2.65	89.87	0.09	0.00	7.39	0.00
4900	2.61	88.15	0.10	0.00	9.13	0.00
5700	2.58	86.71	0.08	0.00	10.63	0.00
6500	2.51	85.40	0.08	0.00	12.01	0.00
7300	2.56	83.92	0.11	0.00	13.40	0.00
8100	2.53	82.64	0.10	0.00	14.73	0.00
8800	2.54	81.52	0.10	0.00	15.84	0.00
9600	2.51	80.20	0.14	0.00	17.15	0.00
10400	2.55	78.73	0.13	0.00	18.60	0.00

Temperatur : 258.01 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
50	1.29	92.70	0.11	0.00	5.91	0.00
500	0.92	51.63	0.25	0.00	47.20	0.00
940	0.67	29.28	0.33	0.04	69.68	0.00
1400	0.46	16.39	0.43	0.05	82.67	0.00

Temperatur : 209.67 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	2.73	96.69	0.08	0.00	0.49	0.00
500	2.77	94.85	0.06	0.00	2.32	0.00
900	2.76	93.11	0.08	0.00	4.05	0.00
1300	2.69	91.52	0.07	0.00	5.72	0.00
1700	2.67	89.76	0.08	0.00	7.50	0.00
2100	2.70	88.08	0.10	0.00	9.13	0.00
2600	2.61	86.11	0.10	0.00	11.18	0.00
3100	2.63	84.03	0.09	0.00	13.25	0.00
3700	2.63	81.71	0.10	0.00	15.57	0.00
4300	2.62	79.46	0.11	0.00	17.81	0.00
4900	2.49	77.26	0.12	0.00	20.13	0.00
5600	2.45	74.73	0.11	0.00	22.71	0.00
6400	2.39	72.02	0.09	0.00	25.49	0.00
7400	2.53	68.54	0.10	0.00	28.83	0.00
8300	2.48	65.66	0.13	0.00	31.73	0.00

Temperatur : 248.03 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	1.38	92.07	0.07	0.00	6.48	0.00
650	1.11	62.91	0.20	0.00	35.78	0.00
1100	0.94	45.98	0.28	0.00	52.80	0.00
1600	0.77	32.62	0.28	0.00	66.33	0.00
2100	0.65	23.10	0.35	0.00	75.90	0.00
2600	0.56	16.64	0.34	0.00	82.46	0.00

Temperatur : 218.99 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	1.30	97.71	0.06	0.00	0.93	0.00
600	1.32	93.21	0.07	0.00	5.40	0.00
1100	1.28	88.81	0.08	0.00	9.83	0.00
1600	1.23	84.80	0.08	0.00	13.89	0.00
2100	1.22	80.80	0.11	0.00	17.87	0.00
2600	1.22	77.00	0.09	0.00	21.69	0.00
3100	1.21	73.45	0.13	0.00	25.21	0.00
3600	1.07	70.03	0.15	0.00	28.75	0.00
4100	1.04	66.77	0.16	0.00	32.03	0.00
4600	1.09	63.64	0.16	0.00	35.11	0.00
5200	0.99	60.18	0.18	0.00	38.65	0.00
5900	1.08	56.46	0.15	0.00	42.30	0.00
6500	1.05	53.04	0.17	0.00	45.74	0.00
7300	0.93	49.27	0.17	0.00	49.63	0.00

Temperatur : 229.01 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	1.34	96.77	0.05	0.00	1.84	0.00
600	1.24	87.98	0.09	0.00	10.69	0.00
1100	1.20	79.82	0.10	0.00	18.88	0.00
1600	1.13	72.48	0.15	0.00	26.24	0.00
2100	1.09	65.76	0.14	0.00	33.01	0.00
2600	0.98	59.69	0.16	0.00	39.17	0.00
3100	0.98	54.16	0.17	0.00	44.68	0.00
3600	0.91	49.20	0.19	0.00	49.71	0.00
4100	0.95	44.67	0.19	0.00	54.19	0.00
4800	0.88	39.23	0.21	0.00	59.68	0.00
5400	0.84	34.82	0.21	0.00	64.13	0.00

Temperatur : 238.01 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	1.46	95.11	0.09	0.00	3.35	0.00
600	1.36	79.71	0.12	0.00	18.81	0.00
1100	1.21	66.54	0.15	0.00	32.10	0.00
1600	1.13	55.66	0.16	0.00	43.05	0.00
2100	1.00	46.50	0.20	0.00	52.29	0.00
3100	0.75	32.49	0.23	0.00	66.53	0.00
3600	0.72	27.25	0.26	0.00	71.77	0.00
4100	0.65	22.83	0.25	0.00	76.27	0.00
4600	0.60	19.23	0.26	0.00	79.91	0.00

Thermolyse von 16a

Temperatur : 208.67 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	98.30	1.46	0.00	0.00	0.23	0.00
600	97.04	1.46	0.00	0.00	1.50	0.00
1000	96.01	1.47	0.07	0.00	2.45	0.00
1700	94.28	1.45	0.09	0.05	4.13	0.00
2400	92.60	1.42	0.13	0.07	5.79	0.00
3000	91.15	1.39	0.17	0.10	7.18	0.00
3700	89.56	1.33	0.21	0.12	8.77	0.00
4400	87.97	1.31	0.22	0.12	10.38	0.00
5100	86.38	1.32	0.27	0.14	11.88	0.00
6000	84.40	1.23	0.34	0.16	13.86	0.00
6700	82.85	1.19	0.36	0.17	15.42	0.00
7400	81.43	1.19	0.39	0.16	16.82	0.00
8200	79.68	1.23	0.43	0.19	18.46	0.00
8800	78.54	1.17	0.44	0.24	19.61	0.00

Temperatur : 218.99 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	97.98	1.49	0.00	0.00	0.53	0.00
600	95.20	1.49	0.08	0.00	3.23	0.00
1100	92.60	1.39	0.10	0.04	5.87	0.00
1600	89.95	1.32	0.19	0.06	8.47	0.00
2100	87.36	1.28	0.25	0.12	11.00	0.00
2600	84.97	1.20	0.28	0.11	13.45	0.00
3100	82.49	1.24	0.37	0.15	15.75	0.00
3600	80.24	1.13	0.39	0.14	18.10	0.00
4100	77.77	1.09	0.52	0.18	20.44	0.00
4600	75.60	1.08	0.56	0.26	22.50	0.00
5200	72.83	1.13	0.59	0.27	25.18	0.00
5800	70.36	1.09	0.69	0.36	27.50	0.00
6400	68.02	1.03	0.72	0.33	29.90	0.00
7000	65.74	1.05	0.75	0.36	32.10	0.00

Temperatur : 228.94 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	97.34	1.52	0.00	0.00	1.14	0.00
600	91.76	1.40	0.14	0.09	6.60	0.00
1100	86.51	1.30	0.27	0.18	11.74	0.00
1600	81.45	1.17	0.39	0.22	16.77	0.00
2100	76.55	1.17	0.59	0.27	21.40	0.00
2600	72.10	1.14	0.66	0.36	25.74	0.00
3100	68.00	1.09	0.75	0.34	29.83	0.00
3600	64.04	1.00	0.79	0.40	33.77	0.00
4100	60.30	1.07	0.90	0.49	37.24	0.00
4600	56.78	0.94	1.02	0.53	40.74	0.00
5100	53.36	0.92	1.10	0.52	44.10	0.00
5800	49.08	1.04	1.25	0.61	48.02	0.00

Temperatur : 237.96 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	96.48	1.47	0.00	0.00	2.05	0.00
600	86.12	1.26	0.33	0.16	12.13	0.00
1100	76.87	1.18	0.53	0.33	21.09	0.00
1600	68.52	1.07	0.75	0.45	29.22	0.00
2100	61.07	1.05	0.96	0.57	36.35	0.00
2600	54.39	1.04	1.17	0.63	42.77	0.00
3100	48.49	0.92	1.30	0.71	48.58	0.00
3600	43.24	0.99	1.44	0.80	53.54	0.00
4100	38.57	1.00	1.57	0.90	57.97	0.00
4600	34.34	0.99	1.66	0.96	62.05	0.00
5100	30.69	1.01	1.77	0.99	65.55	0.00

Temperatur : 248.03 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	94.34	1.41	0.12	0.04	4.09	0.00
600	75.33	1.16	0.65	0.39	22.47	0.00
1100	59.89	1.14	1.03	0.67	37.27	0.00
1600	47.76	0.99	1.40	0.90	48.95	0.00
2100	37.91	1.02	1.69	1.04	58.35	0.00
2600	30.17	1.08	1.90	1.13	65.72	0.00
3100	24.09	0.97	2.03	1.24	71.66	0.00

Temperatur : 258.04 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
100	90.54	1.41	0.25	0.13	7.66	0.00
600	58.47	1.09	1.27	0.75	38.42	0.00
1150	36.04	1.12	1.83	1.20	59.82	0.00
1600	24.21	1.19	2.20	1.48	70.91	0.00

Temperatur : 268.05 °C

Zeit (s)	<u>16a</u>	<u>16b</u>	<u>16d</u>	<u>16c</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
50	91.11	1.43	0.28	0.16	7.03	0.00
350	55.97	1.17	1.43	1.06	40.37	0.00
650	34.25	1.31	2.17	1.57	60.70	0.00
950	20.89	1.36	2.61	1.93	73.22	0.00

Thermolyse von 64a

Temperatur : 180.45 °C

Temperatur : 228.45 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
1360	90.20	9.60	0.20	0.00
2200	86.71	13.00	0.29	0.00
3300	82.43	17.10	0.47	0.00
4400	78.19	21.16	0.65	0.00
5400	74.81	24.44	0.75	0.00
6900	70.06	29.00	0.94	0.00
9900	61.80	36.92	1.28	0.00
15500	49.94	48.09	1.97	0.00
17300	47.01	50.81	2.18	0.00
19100	44.43	53.16	2.41	0.00
20900	42.00	55.35	2.64	0.00
23000	39.70	57.56	2.74	0.00
25120	37.70	59.37	2.93	0.00
27920	35.29	61.34	3.37	0.00
30760	33.31	63.15	3.54	0.00
34040	31.49	64.66	3.85	0.00

Temperatur : 221.41 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	83.27	16.21	0.51	0.00
640	44.67	52.42	2.82	0.09
1180	31.50	63.61	4.77	0.12
1720	26.83	66.42	6.60	0.15
2260	25.05	66.38	8.33	0.24
2800	24.27	65.54	10.01	0.18
3340	23.53	64.59	11.62	0.25
4420	22.59	62.12	14.96	0.33
5500	21.82	59.81	18.01	0.36
6500	20.94	57.76	20.81	0.49

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	75.80	23.34	0.84	0.02
520	36.98	58.98	3.89	0.14
940	27.66	65.70	6.46	0.18
1360	25.12	65.86	8.81	0.21
1780	23.98	64.56	11.18	0.28
2200	23.30	62.89	13.47	0.34
2640	22.59	61.22	15.81	0.37
3050	22.07	59.71	17.88	0.35
3460	21.54	58.12	19.92	0.41
3880	20.91	56.56	22.04	0.49
4500	20.11	54.38	24.99	0.52
5500	18.85	51.17	29.46	0.52
6700	17.50	47.40	34.47	0.63
7600	16.53	44.79	38.00	0.67
8800	15.37	41.56	42.31	0.76
10000	14.23	38.56	46.39	0.82
12200	12.34	33.53	53.12	1.00
13900	11.12	30.12	57.77	0.99
16300	9.57	25.84	63.52	1.07
18600	8.31	22.38	68.16	1.16
20200	7.44	20.23	71.13	1.20

Temperatur : 239.12 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	59.49	38.62	1.84	0.05
520	26.50	65.52	7.80	0.17
940	23.72	63.00	13.02	0.26
1360	22.38	59.33	17.94	0.36
1780	21.04	55.95	22.59	0.42
2200	19.76	52.65	27.08	0.50
2620	18.66	49.56	31.23	0.55
3040	17.50	46.68	35.18	0.64

Temperatur : 189.78 °C

Temperatur : 200.61 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>	Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
940	85.96	13.67	0.37	0.00	100	92.96	6.92	0.12	0.00
1360	82.07	17.47	0.46	0.00	540	82.54	16.96	0.50	0.00
1780	78.51	20.88	0.61	0.00	940	74.51	24.65	0.84	0.00
2200	74.96	24.24	0.80	0.00	1360	67.01	31.79	1.19	0.01
3040	68.79	30.18	1.03	0.00	1780	60.74	37.70	1.55	0.02
3460	66.08	32.75	1.17	0.00	2200	55.47	42.66	1.83	0.05
3880	63.38	35.33	1.29	0.00	2620	50.87	47.00	2.08	0.05
4300	60.80	37.75	1.44	0.02	3040	46.99	50.52	2.46	0.04
4720	58.45	39.99	1.53	0.02	3460	43.68	53.53	2.73	0.07
5140	56.24	42.06	1.67	0.03	3880	40.99	55.99	2.95	0.07
5560	54.29	43.88	1.79	0.05	4300	38.45	58.19	3.30	0.06
5980	52.44	45.64	1.89	0.04	4720	36.42	59.98	3.51	0.09
6400	50.70	47.26	1.97	0.07	5140	34.63	61.49	3.80	0.08
6820	48.97	48.80	2.17	0.06	5560	33.17	62.61	4.14	0.08
7240	47.46	50.29	2.22	0.03	7000	29.45	65.54	4.92	0.09
7660	45.93	51.65	2.38	0.03	8300	27.33	66.88	5.65	0.14
8080	44.53	52.96	2.48	0.03	9700	26.08	67.30	6.46	0.16
8920	42.08	55.14	2.73	0.05	14500	24.02	66.81	8.99	0.18
9760	39.79	57.28	2.86	0.08	16500	23.58	66.12	10.06	0.24
10360	38.55	58.30	3.08	0.07	18900	23.15	65.20	11.38	0.26
11500	36.18	60.39	3.33	0.10	20900	22.87	64.54	12.35	0.24
13620	32.81	63.27	3.84	0.08	25100	22.36	62.83	14.53	0.28
16200	29.91	65.58	4.39	0.12	29600	21.68	61.15	16.81	0.36
18800	28.07	66.82	4.98	0.12	33400	21.20	59.77	18.64	0.39
21500	26.59	67.66	5.62	0.14					
24500	25.62	68.02	6.21	0.15					
27200	24.91	68.07	6.85	0.17					

Temperatur : 209.44 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	90.38	9.42	0.20	0.00
520	72.05	26.98	0.96	0.01
940	58.80	39.50	1.68	0.03
1360	49.26	48.34	2.33	0.06
1780	42.44	54.52	2.98	0.06
2200	37.46	59.02	3.46	0.07
2620	33.94	61.89	4.07	0.11
3040	31.31	63.97	4.61	0.12
3460	29.43	65.30	5.16	0.11
3880	27.94	66.28	5.63	0.15
4300	27.04	66.68	6.15	0.13
4720	26.25	66.86	6.71	0.18
5140	25.68	66.98	7.18	0.16
5560	25.27	66.90	7.68	0.15
5980	24.89	66.72	8.19	0.20
6400	24.56	66.56	8.67	0.20
6820	24.43	66.18	9.18	0.21
7240	24.08	66.07	9.64	0.21
8300	23.69	65.26	10.82	0.22
9400	23.24	64.40	12.12	0.24
11000	22.87	63.17	13.70	0.26
12300	22.41	62.16	15.12	0.31
17000	20.91	58.63	20.06	0.40
20940	19.88	55.85	23.79	0.49
25800	18.87	52.19	28.40	0.54

Thermolyse von 64b

Temperatur : 180.41 °C

Zeit (s)	64a	64b	65	29
100	3.97	98.59	0.44	0.00
320	1.59	97.95	0.46	0.00
1540	3.12	96.39	0.49	0.00
2020	3.88	94.36	0.36	0.00
2500	4.56	94.83	0.61	0.00
2980	3.26	94.13	0.62	0.00
3940	5.53	92.55	0.62	0.00
4420	5.15	92.06	0.79	0.00
4900	7.69	91.55	0.76	0.00
5380	8.32	90.96	0.72	0.00
6400	9.43	89.74	0.83	0.00
8080	10.85	88.07	0.98	0.00
9100	11.86	87.06	1.09	0.00
10400	12.73	86.15	1.12	0.00
11100	13.57	85.18	1.26	0.00
14200	13.72	81.84	1.44	0.00
16200	17.00	81.35	1.65	0.00
18200	17.93	80.24	1.82	0.00
20800	19.10	78.88	2.02	0.00
23500	19.99	77.84	2.18	0.00
28900	21.37	76.00	2.63	0.00
35100	22.36	74.49	3.15	0.00

Temperatur : 190.05 °C

Zeit (s)	64a	64b	65	29
100	2.08	96.58	1.34	0.00
520	3.63	94.97	1.40	0.00
1360	6.28	92.21	1.51	0.00
2260	8.84	89.39	1.77	0.00
2800	10.23	88.05	1.72	0.00
3340	11.41	86.75	1.84	0.00
3880	12.57	85.40	2.02	0.00
4420	13.55	84.38	2.07	0.00
4960	14.62	83.23	2.14	0.00
5500	15.49	82.24	2.27	0.00
6040	16.11	81.44	2.45	0.00
7120	17.54	79.87	2.60	0.00
8200	18.83	78.41	2.75	0.00
9300	19.76	77.23	3.01	0.00
10600	20.62	75.99	3.40	0.00
12000	21.47	74.97	3.56	0.00
15600	22.88	72.78	4.34	0.00
18500	23.45	71.57	4.97	0.00
24900	23.84	69.90	6.26	0.00

Temperatur : 200.64 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	2.51	96.18	1.31	0.00
520	6.06	92.48	1.46	0.00
940	9.11	89.17	1.72	0.00
1360	11.51	86.62	1.88	0.00
1780	13.69	84.12	2.18	0.00
2200	15.51	82.10	2.39	0.00
2620	16.87	80.68	2.45	0.00
3040	18.17	79.04	2.79	0.00
3460	19.27	77.87	2.86	0.00
3880	20.11	76.63	3.26	0.00
4300	20.82	75.75	3.43	0.00
4720	21.50	74.94	3.56	0.00
6000	22.90	72.72	4.38	0.00
8400	23.74	70.53	5.68	0.06
13000	23.92	67.81	8.20	0.07
15100	23.71	66.82	9.37	0.10
17600	23.37	65.78	10.74	0.11
22000	22.89	64.00	12.95	0.17
25700	22.33	62.61	14.82	0.24

Temperatur : 239.18 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	14.71	82.90	2.39	0.00
520	24.67	67.50	7.72	0.11
940	23.77	63.13	12.91	0.19
1360	22.37	59.50	17.85	0.27
1780	21.01	55.99	22.65	0.36
2200	19.83	52.67	27.04	0.47
2620	18.64	49.69	31.21	0.46
3040	17.49	46.69	35.22	0.60

Temperatur : 210.3 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	3.63	95.02	1.35	0.00
520	10.33	87.90	1.77	0.00
940	15.00	82.71	2.30	0.00
1360	18.24	78.89	2.87	0.00
1780	20.36	76.28	3.36	0.00
2200	21.88	74.23	3.89	0.00
2620	22.87	72.79	4.34	0.00
3040	23.54	71.53	4.93	0.00
3460	23.86	70.77	5.35	0.01
3880	23.95	69.94	6.05	0.06
4300	24.21	69.27	6.50	0.02
4720	24.38	68.56	6.99	0.08
5140	24.32	68.07	7.56	0.05
5560	24.20	67.61	8.10	0.09
5980	24.10	67.19	8.66	0.05
6400	24.05	66.71	9.16	0.08
7120	23.73	66.19	9.96	0.12
7850	23.68	65.33	10.84	0.16
8900	23.14	64.52	12.16	0.17
10000	22.77	63.50	13.57	0.16
11900	22.34	61.72	15.73	0.20
16600	20.91	57.98	20.82	0.29
20340	19.84	55.11	24.69	0.36

Temperatur : 221.37 °C

Temperatur : 228.16 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>	Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	6.06	92.42	1.53	0.00	100	8.61	89.69	1.70	0.00
640	19.18	77.70	3.12	0.00	520	21.67	74.41	3.89	0.03
1180	23.26	71.94	4.75	0.05	940	24.28	69.43	6.22	0.07
1720	24.21	69.23	6.49	0.07	1360	24.44	66.98	8.48	0.10
2260	24.14	67.52	8.23	0.11	1780	23.98	65.10	10.76	0.16
2800	23.92	66.11	9.84	0.13	2200	23.34	63.51	12.96	0.19
3340	23.51	64.86	11.51	0.12	2620	22.73	61.92	15.13	0.23
4420	22.78	62.26	14.74	0.22	3040	22.19	60.32	17.22	0.27
4960	22.30	61.14	16.29	0.27	3460	21.66	58.78	19.27	0.29
5500	21.83	60.00	17.89	0.27	3880	21.06	57.30	21.30	0.34



Abbildung : Gaschromatogramm

Thermolyse von 64

Lm = Benzol, Standard (St) = Tetralin,

a = 64a, b = 64b, c = 65, d = 29,

v = Verunreinigung

Thermolyse von 29

Temperatur : 263.15 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	0.00	0.25	0.00	99.75
700	0.84	1.86	0.83	96.47
1500	1.24	2.95	3.04	92.77
2300	1.53	3.38	5.94	89.15
2900	1.58	3.68	8.19	86.55
3500	1.61	3.64	10.69	84.05
4100	1.64	3.63	13.13	81.60
4700	1.63	3.65	15.45	79.27
5500	1.57	3.47	18.65	76.31
6200	1.51	3.40	21.46	73.62
6990	1.35	3.33	24.51	70.80
8100	1.31	3.10	28.54	67.04
9300	1.24	2.97	32.57	63.22
12100	1.09	2.67	41.40	54.85

Temperatur : 273.4 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	0.40	1.27	0.00	98.33
700	1.16	2.49	2.45	93.89
1300	1.47	3.24	6.63	88.67
1900	1.46	3.39	11.23	83.92
2500	1.49	3.39	15.93	79.19
3100	1.38	3.19	20.23	75.19
3700	1.27	2.86	24.69	71.18
4700	1.21	2.79	31.17	64.83
5700	1.16	2.46	37.14	59.24
6700	0.99	2.23	43.01	53.76
7700	0.91	2.15	48.01	48.92
8700	0.85	1.92	52.68	44.55
9600	0.76	1.73	56.41	41.10
10500	0.72	1.60	59.98	37.69

Temperatur : 322.57 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
50	1.07	2.13	3.02	93.78
650	0.43	1.25	57.00	41.32
1250	0.22	0.55	81.19	18.04
1850	0.00	0.00	92.15	7.85
2450	0.00	0.00	96.57	3.43
3050	0.00	0.00	98.51	1.49
3800	0.00	0.00	99.30	0.70

Temperatur : 312.65 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	1.09	2.43	4.24	92.24
700	0.87	1.79	41.14	56.21
1300	0.51	1.12	64.10	34.27
1900	0.32	0.64	78.23	20.81
2500	0.00	0.42	87.02	12.55
3100	0.00	0.25	92.05	7.70
3700	0.00	0.00	95.31	4.69

Temperatur : 293.42 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	0.70	1.46	0.71	97.13
700	1.28	2.93	14.06	81.72
1300	1.13	2.52	27.71	68.63
1900	0.97	2.14	39.35	57.54
2500	0.80	1.74	49.24	48.22
3100	0.65	1.49	57.39	40.48
3700	0.56	1.26	64.24	33.94
4300	0.41	1.04	70.07	28.48
4900	0.45	0.90	74.84	23.81
5500	0.31	0.73	79.08	19.88

Temperatur : 302.98 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	0.98	2.04	1.81	95.17
700	1.13	2.29	25.55	71.02
1300	0.84	1.84	44.58	52.75
1900	0.59	1.32	59.04	39.05
2500	0.43	0.99	69.57	29.01
3100	0.37	0.78	77.31	21.54
3700	0.33	0.55	83.20	15.92
4300	0.00	0.44	87.65	11.91
4900	0.00	0.32	90.89	8.79

Temperatur : 282.32 °C

Zeit (s)	<u>64a</u>	<u>64b</u>	<u>65</u>	<u>29</u>
100	0.51	0.86	0.00	98.64
810	1.41	3.10	7.24	88.25
1500	1.17	3.11	16.35	79.37
2100	1.15	2.82	23.81	72.21
2700	1.16	2.62	30.43	65.79
3300	1.07	2.39	36.77	59.77
3900	0.94	2.18	42.38	54.50
4500	0.79	1.96	47.69	49.56
5100	0.86	1.82	52.21	45.11
5700	0.73	1.67	56.54	41.07
6300	0.65	1.46	60.49	37.40
6900	0.57	1.34	64.02	34.07
8100	0.51	1.13	70.29	28.07
8900	0.48	0.94	73.80	24.78

Thermolyse von 19b

Temperatur : 200.11 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	0.37	99.20	0.43
700	0.75	98.77	0.49
1600	1.18	98.35	0.48
2500	1.64	97.97	0.39
4200	2.52	96.96	0.52
6300	3.60	95.93	0.46
8100	4.49	95.04	0.47
10400	5.59	93.87	0.54
12500	6.61	92.77	0.62
16200	8.21	91.16	0.63
18700	9.33	89.94	0.72
20900	10.28	88.97	0.75
23400	11.25	88.06	0.69
26600	12.50	86.55	0.95
28400	13.07	86.08	0.85
30000	13.67	85.45	0.89

Temperatur : 245.19 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	2.82	96.79	0.39
400	9.23	90.22	0.55
700	14.63	84.59	0.78
1000	18.76	80.17	1.06
1300	22.28	76.34	1.38
1600	25.02	73.39	1.59
1900	27.02	71.08	1.89
2500	30.34	67.24	2.41
2900	31.75	65.39	2.86
3300	32.74	63.97	3.28
3700	33.56	62.82	3.62
4100	34.02	61.94	4.04
4600	34.55	61.00	4.46

Temperatur : 215.36 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	0.53	99.18	0.28
800	1.98	97.69	0.34
1400	3.18	96.53	0.30
2200	4.76	94.90	0.34
3600	7.28	92.25	0.47
4900	9.65	89.78	0.57
6600	12.21	87.19	0.60
8900	15.31	83.93	0.76
10700	17.66	81.47	0.87
15700	22.51	76.26	1.23
20400	25.89	72.65	1.46
24100	27.94	70.23	1.83
31800	30.88	66.69	2.42
42900	33.17	63.64	3.19

Temperatur : 255.5 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	5.43	94.11	0.46
300	13.85	85.20	0.95
500	20.02	78.67	1.32
700	24.51	73.83	1.66
900	27.77	70.10	2.13
1100	29.99	67.43	2.58

Temperatur : 265.14 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	10.05	89.25	0.71
300	22.51	75.90	1.59
500	29.05	68.50	2.45
700	32.29	64.34	3.37
900	33.89	61.86	4.25

Temperatur : 234.89 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	1.40	98.36	0.24
400	4.57	95.15	0.28
700	7.52	92.01	0.47
1000	10.01	89.41	0.58
1300	12.48	86.89	0.63
1600	14.64	84.58	0.79
1900	16.66	82.50	0.84
2200	18.44	80.54	1.02
2500	20.15	78.79	1.06
2800	21.55	77.09	1.36
3200	23.34	75.27	1.38
3700	25.32	73.17	1.51
4400	27.48	70.66	1.86
5100	29.13	68.71	2.17
6300	31.37	65.98	2.65
7400	32.66	64.27	3.07
8500	33.50	62.88	3.62
9400	34.04	62.09	3.87

Temperatur : 225.28 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	0.81	98.93	0.26
1200	6.02	93.52	0.46
1700	8.22	91.22	0.55
2200	10.11	89.28	0.61
2900	12.77	86.47	0.76
3600	14.95	84.28	0.77
4200	16.68	82.47	0.86
4800	18.33	80.71	0.96
5700	20.61	78.29	1.10
6600	22.57	76.19	1.24
7700	24.54	74.10	1.36
8300	25.47	72.99	1.54
9300	26.85	71.36	1.79
10400	28.30	69.84	1.87
11000	28.87	68.97	2.16
15100	32.10	65.12	2.78
17400	33.16	63.71	3.13
19900	33.79	62.40	3.81
22900	34.27	61.48	4.25
25100	34.64	60.74	4.62

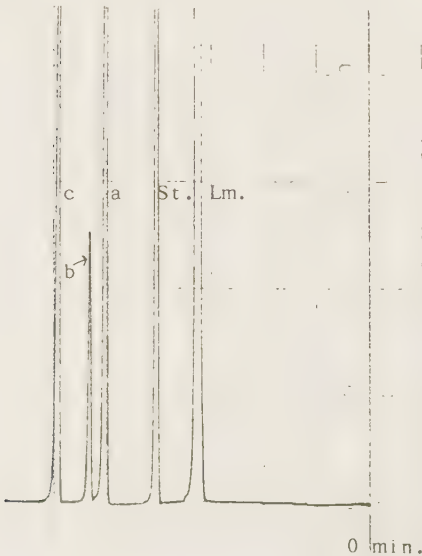


Abbildung : Gaschromatogramm

Thermolyse von 19

Lm = Benzol, Standard = m-Xylol,

a = 19b, b = 40, c = 19a,

Thermolyse von 19a

Temperatur : 200.12 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	98.74	1.26	0.00
1100	97.72	2.20	0.08
2000	96.99	2.94	0.07
3000	95.99	3.89	0.12
4000	95.02	4.77	0.20
5200	93.93	5.87	0.20
8900	90.80	8.89	0.31
10600	89.50	10.16	0.34
12600	87.65	11.88	0.46
14800	86.04	13.44	0.52
17300	84.08	15.32	0.60
19600	82.37	16.93	0.70
22600	80.40	18.86	0.74

Temperatur : 215.14 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	98.53	1.47	0.00
700	96.31	3.69	0.00
1400	93.79	5.92	0.29
2200	91.11	8.63	0.27
3600	86.62	12.93	0.45
5000	82.53	16.87	0.60
6100	79.54	19.67	0.79
7000	77.16	21.95	0.89
8700	73.29	25.71	1.01
11900	66.67	32.01	1.32
14700	61.69	36.59	1.72
16700	58.80	39.35	1.86
17800	57.51	40.62	1.87

Temperatur : 225.27 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	97.98	2.02	0.00
500	94.48	5.30	0.22
1000	90.48	9.20	0.32
1600	85.94	13.56	0.50
2000	83.32	16.12	0.57
2600	79.38	19.82	0.81
3000	76.98	22.20	0.82
3600	73.49	25.47	1.04
4100	71.09	27.71	1.20
4700	68.11	30.61	1.28
5300	65.45	33.02	1.53
5900	62.97	35.40	1.63
6500	60.84	37.40	1.77
7200	58.45	39.61	1.94
8200	55.32	42.49	2.19
9600	51.78	45.73	2.49
12400	46.43	50.51	3.06
14400	43.73	52.78	3.48
16300	41.82	54.27	3.92
18000	40.26	55.42	4.32
20100	39.07	56.22	4.71
21800	38.11	56.83	5.06
24600	37.01	57.35	5.64

Temperatur : 265.39 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	81.84	17.36	0.80
400	53.47	43.88	2.65
700	42.42	53.30	4.28
1000	37.87	56.36	5.77
1300	35.89	56.85	7.26

Temperatur : 234.94 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	96.95	2.99	0.06
400	91.35	8.31	0.34
700	86.45	13.07	0.48
1000	81.89	17.44	0.67
1300	77.66	21.46	0.88
1900	70.38	28.31	1.31
2200	67.37	31.26	1.37
2500	64.31	33.82	1.87
2800	61.94	36.28	1.77
3100	59.43	38.62	1.95
3400	57.23	40.64	2.13
3700	55.36	42.36	2.27
4000	53.58	44.03	2.39
4400	51.46	45.94	2.61
4800	49.69	47.51	2.80
5700	46.14	50.57	3.29
6200	44.37	52.10	3.54
6700	43.12	53.14	3.74
7200	41.89	54.12	3.99
7800	40.87	54.85	4.28
8400	39.88	55.57	4.55
11400	36.81	57.32	5.86

Temperatur : 245.29 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	94.63	5.21	0.16
600	77.00	22.04	0.96
1000	66.81	31.68	1.51
1400	59.05	38.91	2.03
1800	53.29	44.23	2.48
2600	45.52	51.00	3.48
3000	43.00	53.07	3.93
3400	41.16	54.60	4.24
3800	39.56	55.61	4.82
4200	38.36	56.44	5.20
4600	37.62	56.80	5.58
5000	36.89	57.15	5.96
5400	36.25	57.38	6.37

Temperatur : 255.39 °C

Zeit (s)	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>40</u>
100	90.07	9.60	0.33
400	70.12	28.58	1.30
700	57.32	40.43	2.25
1000	49.35	47.57	3.07
1300	44.02	52.25	3.73
1600	40.91	54.61	4.48
1900	38.71	56.09	5.20
2500	36.33	57.13	6.54

Thermolyse von 22c

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurden folgende Substrate
zusammengefaßt: 30 + 66 + 67 + 68 bzw. 41 + 42

Temperatur : 235 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.00	0.00	0.29	99.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
800	0.43	0.28	1.69	97.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1800	0.64	0.56	3.63	94.95	0.14	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
4000	1.23	1.07	7.43	89.00	0.92	0.00	0.21	0.00	0.14	0.00
6200	1.55	1.38	10.80	83.90	1.72	0.00	0.35	0.00	0.29	0.00

Temperatur : 245.12 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.04	0.00	0.49	99.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1100	0.93	0.82	5.00	92.74	0.41	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00
2500	1.72	1.34	10.02	85.07	1.50	0.00	0.19	0.00	0.17	0.00
4800	2.21	1.74	15.94	74.71	4.06	0.20	0.65	0.00	0.48	0.00
6800	2.34	1.93	18.98	67.80	6.63	0.24	1.09	0.16	0.83	0.00
8800	2.41	1.92	20.92	62.20	8.90	0.42	1.71	0.33	1.00	0.19

Temperatur : 255.16 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.21	0.21	0.97	98.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00
1400	1.94	1.64	11.79	82.03	2.06	0.00	0.26	0.00	0.28	0.00
2400	2.42	2.04	16.78	72.88	4.76	0.05	0.53	0.03	0.50	0.00
3400	2.57	2.24	19.73	65.57	7.70	0.17	1.00	0.09	0.95	0.00

Temperatur : 264.94 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.45	0.36	2.14	96.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00
700	2.25	1.90	12.15	80.86	2.18	0.00	0.33	0.00	0.33	0.00
1300	2.82	2.37	17.97	70.07	5.27	0.10	0.64	0.00	0.76	0.00
2400	2.93	2.64	22.13	55.93	11.91	0.34	1.51	0.18	1.31	1.11

Temperatur : 274.93 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.94	0.76	4.39	93.72	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
700	3.01	2.72	18.99	67.32	6.26	0.03	0.57	0.00	0.81	0.28
1300	3.13	3.03	22.73	52.56	14.42	0.19	1.29	0.00	1.44	1.21
1900	2.82	2.68	22.14	44.03	21.92	0.33	2.09	0.14	2.11	1.76



Abbildung : Gaschromatogramm
Thermolyse von 22

Lm = Benzol, Standard (St.)= p-Xylol,

a = 66, b = 30, c = 67, d = 68, e = 41,

f = 22c, g = 42, h = 22a, i = 22d, j = 22b

Thermolyse von 22a

Temperatur : 206.91 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	98.73	0.00	0.00	0.11	0.18	0.00	0.00	0.00	0.97	0.00
1500	94.95	0.22	0.41	0.41	2.63	0.00	0.31	0.00	1.08	0.00
3600	90.45	0.40	0.56	0.79	6.05	0.09	0.63	0.00	1.03	0.00
5200	86.50	0.71	0.99	1.21	8.39	0.21	0.96	0.00	1.01	0.00
7100	82.66	0.90	1.04	1.57	11.02	0.24	1.51	0.00	1.05	0.00
8500	79.60	0.99	1.23	1.90	12.76	0.42	2.03	0.00	1.07	0.00
10000	76.52	1.05	1.20	2.47	14.46	0.47	2.39	0.14	1.13	0.16
11500	73.88	1.16	1.44	2.63	16.23	0.56	2.83	0.15	1.12	0.00

Temperatur : 215.67 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	98.34	0.00	0.17	0.05	0.33	0.00	0.00	0.00	1.11	0.00
700	95.09	0.24	0.36	0.47	2.37	0.00	0.37	0.00	1.11	0.00
1500	91.35	0.51	0.49	0.71	4.96	0.09	0.80	0.00	1.09	0.00
2100	88.39	0.69	0.80	1.04	6.82	0.18	1.03	0.00	1.06	0.00
2900	84.34	0.99	1.09	1.58	8.95	0.27	1.38	0.00	1.24	0.15
4000	80.06	1.12	1.20	2.02	11.88	0.33	2.16	0.00	1.13	0.10
5500	73.99	1.33	1.64	2.72	15.28	0.51	3.11	0.11	1.15	0.17

Temperatur : 225.32 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	97.59	0.00	0.24	0.21	0.65	0.00	0.17	0.00	1.14	0.00
800	90.69	0.66	0.58	0.84	5.48	0.00	0.76	0.00	0.98	0.00
1400	84.36	0.96	1.03	1.59	9.22	0.14	1.48	0.00	1.12	0.11
2000	79.05	1.24	1.44	2.27	12.67	0.26	1.70	0.00	1.15	0.21
2600	74.05	1.57	1.67	2.75	15.85	0.40	2.43	0.00	1.13	0.15
3300	68.72	1.80	2.10	3.44	18.93	0.48	3.10	0.00	1.14	0.30
4200	61.96	2.02	2.62	4.38	23.14	0.66	3.51	0.09	1.17	0.44
5100	56.27	2.21	2.76	5.01	26.07	0.86	4.78	0.34	1.29	0.41
6200	50.05	2.33	3.28	5.83	29.71	1.00	5.71	0.35	1.40	0.34

Temperatur : 235.01 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	96.71	0.18	0.14	0.35	1.27	0.00	0.20	0.00	1.14	0.00
700	84.72	1.05	1.19	1.80	8.77	0.15	1.19	0.00	1.14	0.00
1300	74.10	1.72	1.83	3.04	15.49	0.33	2.14	0.00	1.15	0.20
1900	64.93	2.19	2.64	4.04	20.99	0.54	3.20	0.00	1.16	0.30
2500	56.90	2.47	3.14	5.18	26.06	0.69	3.77	0.14	1.28	0.38
3100	49.34	2.64	3.74	6.13	30.43	0.81	4.78	0.35	1.28	0.50
3700	43.12	2.77	3.91	7.09	33.97	1.01	5.95	0.32	1.18	0.68

Temperatur : 224.84 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	94.67	0.36	0.52	0.58	2.54	0.00	0.30	0.00	1.02	0.00
700	72.45	1.99	2.17	3.26	16.59	0.19	1.84	0.00	1.21	0.30
1300	55.60	2.80	3.60	5.50	27.17	0.45	3.20	0.00	1.22	0.46
1900	42.30	3.16	4.83	7.22	35.46	0.61	4.19	0.22	1.32	0.71
2500	32.32	2.99	5.39	8.63	42.24	0.85	4.89	0.34	1.41	0.94
3100	24.45	3.11	5.61	9.69	46.54	1.14	6.41	0.65	1.52	0.89
3600	20.07	2.59	6.25	10.30	50.56	1.12	6.46	0.49	1.30	0.87
4200	15.35	2.42	6.31	11.04	52.33	1.48	7.51	1.15	1.49	0.92

Temperatur : 255.09 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	90.20	0.85	1.03	1.26	4.84	0.03	0.61	0.00	1.08	0.09
700	52.69	3.21	4.34	6.36	27.37	0.56	3.67	0.00	1.13	0.65
1300	30.62	3.49	6.03	9.52	41.61	0.93	5.42	0.30	1.23	0.86
2000	16.54	2.89	6.95	11.67	50.00	1.29	7.18	0.87	1.48	1.14

Temperatur : 265.04 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	83.03	1.50	1.73	2.36	9.02	0.13	0.95	0.00	1.11	0.16
700	29.00	3.66	6.72	10.09	42.71	0.63	4.67	0.12	1.30	1.10
1300	10.52	2.66	7.76	12.87	55.71	0.93	6.03	0.52	1.53	1.48
1900	4.32	1.74	7.67	13.66	60.24	1.32	6.91	0.87	1.70	1.56

Thermolyse von 22b+22d

Temperatur : 205.87 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.59	35.25	63.53	0.24	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33
700	0.67	34.63	63.29	0.38	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35
1700	0.72	33.45	63.25	0.62	1.59	0.00	0.10	0.00	0.00	0.27
2700	0.84	32.32	63.12	0.79	2.41	0.00	0.14	0.00	0.00	0.37
3800	0.74	31.23	62.97	1.01	3.46	0.00	0.27	0.00	0.00	0.32
4800	0.87	30.18	62.66	1.33	4.14	0.00	0.43	0.00	0.00	0.40
6300	0.95	28.66	62.59	1.58	5.30	0.08	0.54	0.00	0.00	0.30
7300	0.94	27.91	62.29	1.89	5.98	0.08	0.60	0.00	0.00	0.31
8300	1.06	26.90	62.04	2.07	6.72	0.13	0.75	0.00	0.00	0.33

Temperatur : 215.91 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.69	35.09	63.42	0.27	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37
700	0.72	33.69	63.32	0.55	1.39	0.00	0.11	0.00	0.00	0.22
1400	0.82	31.98	62.92	0.98	2.78	0.00	0.17	0.00	0.00	0.34
2100	0.88	30.62	62.82	1.22	3.95	0.00	0.25	0.00	0.00	0.26
2800	0.94	29.10	62.25	1.69	5.22	0.00	0.46	0.00	0.00	0.35
3500	0.98	27.55	62.09	2.23	6.30	0.00	0.43	0.00	0.00	0.41
4200	1.02	26.43	61.62	2.49	7.43	0.06	0.60	0.00	0.00	0.35
4900	1.13	25.08	61.41	2.83	8.34	0.10	0.65	0.00	0.11	0.35

Temperatur : 225.47 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.61	34.86	63.41	0.41	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35
1000	0.99	30.72	62.40	1.46	3.77	0.00	0.32	0.00	0.00	0.34
1600	1.01	28.23	61.91	2.19	5.81	0.00	0.43	0.00	0.00	0.41
2400	1.21	25.24	61.01	3.13	8.09	0.09	0.71	0.00	0.13	0.40
3100	1.47	22.99	60.17	3.88	10.00	0.12	0.84	0.00	0.13	0.40
3800	1.44	20.91	59.28	4.70	11.85	0.16	1.07	0.00	0.17	0.43
4400	1.59	19.20	58.72	5.41	12.96	0.19	1.34	0.00	0.19	0.40
5000	1.76	17.57	58.12	5.92	14.27	0.32	1.38	0.00	0.18	0.47
5600	1.76	16.23	57.37	6.62	15.29	0.30	1.58	0.10	0.28	0.46

Temperatur : 235 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.69	34.26	63.22	0.67	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38
700	1.02	29.36	62.05	2.06	4.89	0.00	0.32	0.00	0.00	0.30
1300	1.32	24.98	60.44	3.61	8.48	0.08	0.64	0.00	0.15	0.31
1900	1.68	21.11	58.92	4.99	11.68	0.19	0.94	0.00	0.19	0.30
2500	1.73	18.16	57.57	6.42	14.02	0.20	1.12	0.00	0.28	0.49
3200	1.99	15.06	55.73	7.90	16.50	0.30	1.57	0.12	0.39	0.44
4100	2.14	12.00	53.62	9.90	19.08	0.30	2.02	0.13	0.33	0.48
4900	2.30	9.98	51.77	11.36	20.81	0.42	2.17	0.19	0.44	0.54

Temperatur : 244.65 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.88	33.56	62.92	0.84	1.37	0.00	0.11	0.00	0.00	0.32
700	1.54	24.51	59.85	4.14	8.64	0.08	0.61	0.00	0.17	0.45
1300	1.97	18.18	56.53	7.18	13.99	0.13	1.18	0.00	0.34	0.50
1900	2.34	13.48	53.34	9.96	18.11	0.24	1.53	0.08	0.41	0.51

Temperatur : 255.29 °C

Zeit (s)	<u>22a</u>	<u>22b</u>	<u>22d</u>	<u>22c</u>	<u>30</u>	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>68</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
100	0.94	31.88	62.41	1.60	2.67	0.00	0.15	0.00	0.00	0.35
700	2.30	17.16	55.01	8.62	15.04	0.11	0.95	0.00	0.35	0.45
1900	2.80	6.28	42.34	17.79	26.47	0.31	2.26	0.12	0.89	0.74

Thermolyse von 7

Temperatur : 270.48 °C

Zeit (s)	<u>7</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
100	99.65	0.35	0.00	0.00
1200	97.42	2.58	0.00	0.00
2400	95.03	4.97	0.00	0.00
4100	91.64	8.36	0.00	0.00
6000	86.75	12.03	1.22	0.00
8100	82.71	15.82	1.48	0.00
10000	78.78	18.88	2.34	0.00
11800	74.83	21.88	2.85	0.43
15100	68.68	26.91	3.61	0.81
17100	65.33	29.75	4.08	0.84
19000	62.18	32.32	4.46	1.04
21900	57.80	36.13	4.94	1.13
24800	53.49	39.52	5.65	1.33
27500	50.15	42.52	5.97	1.36
29700	47.36	44.97	6.17	1.51

Temperatur : 280.32 °C

Zeit (s)	<u>7</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
100	99.49	0.51	0.00	0.00
900	96.06	3.94	0.00	0.00
1800	92.28	7.72	0.00	0.00
2800	87.16	11.61	1.23	0.00
4200	81.06	16.93	2.01	0.00
5500	75.24	21.30	2.87	0.59
6700	70.44	25.22	3.55	0.78
7700	67.18	28.45	3.59	0.79
9000	62.36	32.16	4.44	1.03
10300	58.07	35.65	5.16	1.13
11700	53.80	39.07	5.78	1.34
13100	49.76	42.43	6.35	1.46
14400	46.34	45.17	6.91	1.58
15800	43.18	48.05	7.22	1.54
17100	40.31	50.41	7.47	1.81

Temperatur : 320.96 °C

Zeit (s)	<u>7</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
100	92.53	6.90	0.57	0.00
400	70.42	24.75	3.90	0.94
1200	33.91	54.09	9.46	2.54
1500	25.87	60.80	10.51	2.82
2300	12.50	71.25	12.67	3.57
2600	9.34	74.20	12.89	3.57
3400	4.54	78.03	13.61	3.82
3700	3.44	78.46	14.00	4.09

Temperatur : 310.35 °C

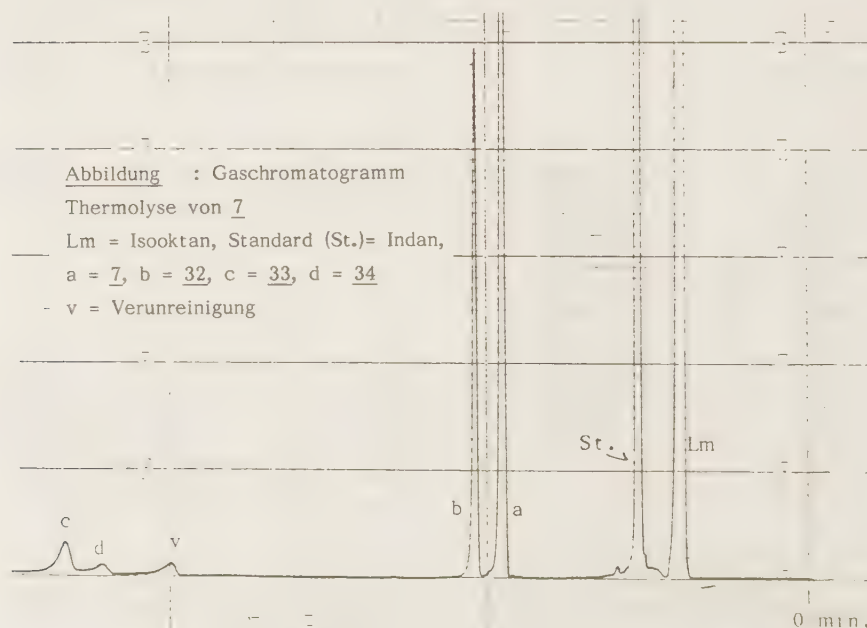
Zeit (s)	<u>7</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
100	96.44	3.56	0.00	0.00
400	84.84	13.34	1.83	0.00
1200	58.87	34.23	5.48	1.42
1500	51.57	40.17	6.60	1.65
2300	35.91	53.11	8.69	2.29
2600	31.21	56.98	9.20	2.60
3400	21.96	64.83	10.52	2.69
3700	18.88	66.89	11.22	3.01
4500	13.06	71.72	12.07	3.15
4800	11.57	72.89	12.28	3.26
5600	7.93	75.94	12.72	3.41

Temperatur : 289.97 °C

Temperatur : 300.11 °C

Zeit (s)	<u>7</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	Zeit (s)	<u>7</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
100	98.94	1.06	0.00	0.00	100	98.15	1.85	0.00	0.00
400	96.45	3.55	0.00	0.00	400	92.55	7.06	0.39	0.00
1200	88.96	10.05	1.00	0.00	1200	77.33	19.36	2.68	0.64
2000	81.78	16.28	1.94	0.00	1500	72.39	23.42	3.41	0.78
3100	72.21	23.74	3.32	0.73	2300	60.44	33.13	5.07	1.36
4200	63.96	30.40	4.49	1.15	2600	56.63	36.36	5.56	1.45
5600	55.07	38.09	5.40	1.45	3400	47.26	43.90	6.93	1.92
6800	48.14	43.47	6.74	1.65	4200	39.55	50.35	8.04	2.06
7800	43.44	47.43	7.20	1.92	5000	32.94	55.71	9.04	2.32
8800	38.58	51.30	8.04	2.09	5800	27.55	60.28	9.57	2.60
9800	34.41	54.53	8.73	2.33	6600	22.96	63.93	10.33	2.77
10800	30.82	57.71	9.19	2.28	7500	18.79	67.28	10.94	2.99
11800	27.69	60.26	9.63	2.42	8300	15.48	70.18	11.40	2.94
					9300	12.45	72.65	11.71	3.19

Da aufgrund der Abflachung der Peaks von 33 und 34 nicht alle Konzentrationen integriert wurden, werden zur Berechnung der Aktivierungsparameter nur die Zeiten herangezogen, bei denen alle Produkte integriert sind.



Die gaschromatographischen Analysen der obenaufgeführten Thermolysen wurde mit folgenden Glas-Kapillarsäulen durchgeführt:

Substrat	Säule	Länge (m)	Ø (mm)	Säulentemperatur (°C)
<u>12</u>	Marlophen 814	61	0.28	135
<u>15</u>	Trixylylphosphat	46	0.28	80
<u>16</u>	Marlophen 814	61	0.28	130
<u>64</u>	Marlophen 814	35	0.28	130
<u>19</u>	Trixylylphosphat	46	0.28	150
<u>7</u>	Marlophen 814	35	0.28	140

9.5 Bestimmung der Bildungsenthalpie von 70, 71, 72 und 73

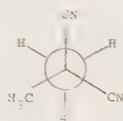
Anhand der durch Kraftfeldrechnungen⁵³⁾ ermittelten Bildungsenthalpien von 1,1-Dicyanoethan und 2,2-Dicyanopropan können die von Benson⁵²⁾ nicht aufgeführten Gruppeninkremente: $\text{C}-(\text{CN})_2\text{C}(\text{H})$ sowie $\text{C}-(\text{CN})_2\text{C}_2$ abgeschätzt werden. Diese Inkremente erlauben es die unten aufgeführten Bildungsenthalpien von 70, 71, 72 und 73 zu berechnen.



$$\Delta H_f^0 = 50.10 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{C}-(\text{H})_3\text{C} + \text{C}-(\text{CN})_2\text{C}(\text{H}) = 50.10 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{C}-(\text{CN})_2\text{C}(\text{H}) = 50.10 - (-10.2) = 60.30 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H_f^0 = 42.44 \text{ kcal/mol}$$

$$2 \cdot \text{C}-\text{C}(\text{H})_3\text{C} + \text{C}-(\text{CN})_2\text{C}_2 = 42.44 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{C}-(\text{CN})_2\text{C}_2 = 42.44 - (-20.4) = 62.84$$

Verbindung	<u>70</u>	<u>71</u>	<u>72</u>	<u>73</u>
ΔH_f^0 (kcal/mol)	+ 35.31	+ 32.58	+ 62.52	+ 63.52

Ein Vergleich von aus der Literatur bekannten Gruppeninkrementen mit den nach der oben beschriebenen Methode bestimmten Gruppeninkrementen zeigt die Zuverlässigkeit dieser Abschätzung (s. nachfolgende Tabelle).

Tabelle: Vergleich zwischen anhand von Kraftfeldrechnungen^{53d)}
ermittelten Gruppeninkrementen und in der Literatur aufgeführten
Gruppeninkrementen nach Benson⁵²⁾ in kcal/mol

Verbindung	ΔH_f^0	Gruppeninkre.	berechnet	nach Benson	ber.-Lit.
Aceton	-51.93	CO(C) ₂	-31.77	-31.4	-0.37
Acetaldehyd	-39.85	CO(H)(C)	-29.77	-29.1	-0.67
Dimethylether	-43.83	O(C) ₂	-23.67	-23.2	-0.47
Methanol	-47.84	O(H)(C)	-37.76	-37.9	+0.14
Ethanol	-55.56	O(H)(C)	-37.26	-37.9	+0.64

10. Literaturverzeichnis

- 1) J.F. Bunnet, E.W. Garbisch, K.M. Prutt,
J. Am. Chem. Soc. 79, 385 (1957)
J.F. Bunnet, Quart. Rev. 12, 1 (1958)
- 2) T.H. Lowry, K.S. Richardson, "Mechanismen und Theorie in der org.
Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1980
R.W. Hoffmann, "Aufklärung von Reaktionsmechanismen", Georg Thieme
Verlag, Stuttgart 1976
- 3) R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. 93, 6941 (1971)
R. Hoffmann, Tetra. Lett. 2907 (1970)
H. Günther, Tetra. Lett. 5173 (1970)
- 4) W. Hoffmann, Dissertation, Bochum 1982
W.R. Roth, W. Kirmse, W. Hoffmann, H.-W. Lennartz, Chem. Ber., 115,
2508 (1982)
- 5) W.R. Roth, J. König, Liebigs Ann. 688, 28 (1965)
H.M. Frey, R.J. Ellis, J. Chem. Soc., 5578 (1964)
- 6) M.C. Flowers, H.M. Frey, J. Chem. Soc., 3547 (1961)
C.A. Wellington, J. Phys. Chem., 66, 1671 (1971)
S.W. Benson, Chem. Rev., 69, 279 (1969)
M.R. Wilcott, V.H. Cargle, J. Am. Chem. Soc., 89, 723 (1967)
- 7) P.N. Rylander, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals",
Academic Press, New York, London, 1967
H. Musso, M. Gagel, C. Hausschild, Isra. J. Chem. 21, 190 (1981)
- 8) M. Jones J. Am. Chem. Soc. 94, 7469 (1972)
I.E. Besten, J. Chem. and Eng. 15, 453 (1970)
K.C. Murdock, R.B. Angier, J. Org. Chem., 27, 2395 (1962)
R.W. Kierstead, R.P. Linstead, B.C. Wendon, J. Chem. Soc. 3610 (1952)
E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc., 88, 1979 (1966)
- 9) M. Schneider, A. Erben, I. Merz, Chem. Ber., 108, 1271 (1975)
- 10) W.S. Fones, Org. Synthesis Vol. IV, Seite 293
- 11) C.D. Hund, J.C. Lui, J. Am. Chem. Soc., 57, 2651 (1935)
- 12) D.H. Williams, I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Struktur-
aufklärung, Thieme Verlag, 1975
Petsch Clerc Seibel Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung org.
Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1981

- 13) Oda, CA 67, 63684
- 14) W.S. Jones, J. Am. Chem. Soc. 82, 3136 (1960);
W.S. Jones, J. Org. Chem., 32, 1367 (1967)
K.v. Auwers, F. König, Liebigs Ann. 496, 252 (1932)
- 15) H.Günther, D. Wendisch, Chem. Ber. 41, 1421 (1976)
Y.Ito, T.Saegusa, J. Org. Chem. 39, 1763 (1974)
E.Vogel, R.Erb, Liebigs Ann., 682, 1 (1965)
- 16) I.S. Lishanskii, A. M. Guliev, J.Org. Chem. USSR, 6, 925 (1970)
P.H. Mazzocchi, H.J. Tamburin, J. Org. Chem. 38, 2221 (1974)
- 17) W. Rüngeler, Dissertation Bochum 1981
- 18) G.Descotes, P.Robbe, Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 1350, (1969)
- 19) M.G. Stenger, Diplomarbeit Bochum 1981
- 20) C.A. Stewart, C.A. v. Werf, J. Am. Chem. Soc. 76, 1259 (1954)
- 21) E.J. Corey, B.B. Snider, J. Am. Chem. Soc. 94, 2549, 6190 (1972)
J.E. Poist, C.S. Kraihanzel, J. Organomet. Chem. 8, 239 (1967)
- 22) H.E. Zimmermann, J. Am. Chem. Soc. 101, 6367 (1979)
R. Pütter, E. Grigat, Chem. Ber. 97, 3012 (1964)
- 23) W.P.Norris, J. Org. Chem. 24, 1579 (1959)
E.A. Braude, J.A. Cales, J. Chem. Soc. 2078 (1951)
E.H. Miller, H.E. Ramschen, J. Org. Chem. 23, 1602 (1957)
R. Davis, K.G. Untch, J. Org. Chem 46, 2987 (1981)
K. Alder, H.v. Brachel, Ann. 608, 195 (1957)
- 24) G.H. Schmid, A.W. Wollkoff, J. Org. Chem, 32, 254, (1967)
F.T. Bond, Chik-Yung HO, J. Org. Chem, 41, 1421, (1976)
- 25) H. Nozaki, THL, 2297, (1981)
H. Meerwein, Ann. 358, 71 (1908)
I.Cho, K-D. Ahn A 90 38368
- 26) P.H. Mazzocchi, H.J. Tamburin, J. Am. Chem. Soc. 92, 7221, (1970)
- 27) W.Boland, L.Jaenike, Chem. Ber. 110, 1823, (1977)
- 28) H. Musso, M. Gagel, C. Hausschild, Isra. J. Chem. 21, 190, (1981)
J. Newham, Chem. Rev., 63, 123, (1963)
G.C. Boud, J. Newhan, Trans. Farad. Soc., 56, 1501, (1969)
P.N. Rylander, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals",
Academic Press, New York, London, 1967
W.J. Irin, F.J. Mc Quillin, THL, 2195, (1968)
C. Gröger, H. Musso, Angew. Chem., 88, 415, (1976)

- Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie,
Thieme-Verlag Stuttgart 1971, Bd. IV, 3
- 29) D.S. Breslow, E. Baumgarten, C.R. Hauser,
J. Am. Chem. Soc., 66, 1286 (1944)
E.Bergmann, R. Hartroth, J. Chem. Soc. 1218 (1935)
A.W. Dox, L.Yader, J. Am. Chem. Soc., 44, 1566 (1932)
 - 30) Alle gaschromatographische Vergleiche wurden auf zwei
Glaskapillarsäulen unterschiedlicher Polarität durchgeführt.
 - 31) M.P. Rasetti, Bull. Soc. Chim. Fr. 33, 688 (1905)
 - 32) P.G. Stevens, S.H.J. Greenwood, J. Am. Chem. Soc., 65, 2154 (1943)
 - 33) W. Bergmann, K.J. Sox, J. Am. Chem. Soc., 77, 1910 (1955)
 - 34) D.S. Wolfmann, Tetra., 32, 1257, (1976)
 - 35) H. Stetter, H. Meisel, Chem. Ber. 90, 2928 (1957)
 - 36) s. Lit. 29)
G. Büchi, B. Egger, J. Org. Chem. 36, 2021 (1971)
 - 37) K. Ziegler, H. Ohlinger, Ann. 436, 111 (1932)
H. Rupe, Ann. 436, 189, 201 (1924)
 - 38) C. Gröger, H. Musso, Angew. Chemie., 88, 415 (1976)
Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie,
Thieme-Verlag Stuttgart 1971, Bd. XI, 1
 - 39) G.L. Goerner, A.A. Holzschuh, J. Org. Chem. 23, 1346 (1958)
 - 40) W. Grimme, L.Schumachers, W.R. Roth, R. Breuckmann
Chem. Ber., 114, 3197 (1981)
 - 41) M.W. Routh, P.A. Swartz, M.B. Denton, Analyt. Chem., 49, 1422 (1977)
A.C. Norris, "Computational Chemistry, J. Wiley, New York, 1981
 - 42) R. Schmidt, Dissertation Bochum 1983
 - 43) S.W. Benson, The Foundation of Chem. Kinetics, MaGaw-Hii book Company
(1960)
 - 44) G.L. Squires, Meßergebnisse und ihre Auswertung, de Gruyter 1971
 - 45) Analyttikum, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
1979
 - 46) I.M. Rathburn, Dissertation Houston, 1972
 - 47) N.Rohse, Dissertation Bochum 1986
 - 48) L.M. Stephenson, R.V. Gemmer, J.I.Braumann,
J. Am. Chem. Soc 94, 8620 (1972)
E.N. Marwell, Thermal Elektrocycloic Reaktionen, A.P. (1980)

- 49) H.M. Frey, A.M. Lamont, R. Walsh, J. Chem. Soc. A, 2642 (1971)
- 50) D.L. Dalrymple, W.B. Russo, J. Org. Chem., 40, 493 (1975)
- 51) W.R. Roth, H.-W. Lennartz, Chem. Ber. 113, 1806 (1980)
- 52) S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, 1976
- 53) Computerprogramm MMPMI, QCPE-Version 395 written by N. L. Allinger
N.L. Allinger J. Am. Chem. Soc 99, 8127 (1977)
J.Kao, N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc 99, 957 (1977)
U. Burkert, N.L. Allinger, Molecular Mechanics, ACS Monograph 177,
Seite 169 - 194, (1982)
- 54) A. d. Meijere, Angew. Chem. 91, 867, (1979)
- 55) R.D. Naylor, S.P. Kirby, J.B. Pedly, "Thermochemical Data of org.
Chem.", London, New York, Chapman and Hall, 1986
- 56) I. Wadsö, Acta Chem. Scan. 20, 544, (1966)
- 57) Beilsteins Handbuch der org. Chemie 2, 426 (1920)
- 58) G. Leroy, in Advances in Quantum Chemistry, 17, 1 (1985)
G. Leroy, Int. J. Quant. Chem. 23, 271 (1983)
G. Leroy in H.G. Viehe et al. (eds.), Substituent Effekts in Radikal
Chemistry, 1-48, 1986 by Reidel Publishing Co.
- 59) H.A. Skinner, A. Snelson, Trans. Faraday Soc., 55, 404 (1959)
- 60) J.D. Cox, G. Plicher, Thermochemistry of Organic and Organometallic
Compounds, AP, London and New York (1970)
- 61) H. Kollmar, J. Am. Chem. Soc., 101, 4832 (1979)
G.B. Kistiakowsky, J.R. Ruhoff, H.A. Smith, W.E. Vaughan,
J. Am. Chem. Soc., 58, 146 (1936)
- 62) Privatmitteilung P. v. R. Schleyer , W.R. Roth
- 63) M.R. Willcott, R.L. Cargill, A.B. Sears, in
Prog. Org. Chem. 9, 25 (1972)
- 64) J. König Dissertation Köln 1967
- 65) H. Schmid, R. Weherli, Hel. Chem. Acta 60, 1325 (1977)

Lebenslauf

- 08.06.1956 geboren in Ottweiler/Saar
- 1963 - 1966 Volksschule Stennweiler
- 1966 - 1971 altsprachl. Gymnasium Johanneum Homburg
- 1971 - 1976 staatl. Gymnasium Ottweiler
- 29.05.1976 Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife
-
- 10/1976 Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum,
Fachrichtung Chemie
- 22.10.1982 Erlangung des akad. Grades Dipl.-Chem. nach Ablegung der
Hauptprüfung und Durchführung einer Diplomarbeit am
Institut für Org. Chemie I der Ruhr-Universität Bochum
unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth
- 12/1982 - 06/1987 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut
für Org. Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter der
Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth

